



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Związki koordynacyjne  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym - synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne

**Author:** Izabela Gryca

**Citation style:** Gryca Izabela. (2015). Związki koordynacyjne  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym - synteza, badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

**Uniwersytet Śląski**  
**Instytut Chemii**



**mgr Izabela Gryca**

**Związki koordynacyjne renu(V) z ligandem imidowym – synteza,  
badania strukturalne, spektroskopowe i katalityczne.**

**Praca Doktorska**

**Promotor:**

**dr hab. Jan Grzegorz Malecki**

**Katowice 2015**

*Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, panu dr hab. Janowi Grzegorzowi Małeckiemu, za poświęcony czas, cierpliwość, opiekę naukową i niezwykle trafne uwagi dotyczące pracy.*

*Podziękowania pragnę złożyć także pani prof. dr hab. Barbarze Machurze, która ujrzała we mnie pewien potencjał i bez której ta praca nigdy by nie powstała.*



Częściowo przedstawione badania zostały wykonane w ramach Projektu PBS2/A5/40/2014 „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, finansowanego ze środków NCBiR.



# Spis treści

WYKAZ STOSOWANYCH OZNACZEŃ I SKRÓTÓW .....	6
--	---

<b>CZĘŚĆ LITERATUROWA .....</b>	<b>7</b>
---------------------------------	----------

<b>1. BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI LIGANDA IMIDO .....</b>	<b>7</b>
<b>2. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE RENU(V) Z LIGANDEM IMIDO .....</b>	<b>12</b>
2.1. METODY OTRZYMYWANIA .....	12
2.2. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA .....	21
2.3. CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA .....	24
2.3.1. Widma IR .....	24
2.3.2. Absorpcyjne widma elektronowe w zakresie UV-Vis .....	26
2.4. WŁASNOŚCI KATALITYCZNE .....	30
<b>3. ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE RENU(V) Z LIGANDAMI OKSO I IMIDO .....</b>	<b>35</b>
3.1. LIGAND OKSO A LIGAND IMIDO .....	35
3.2. METODY OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) Z LIGANDEM OKSO .....	36
3.3. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA I SPEKTROSKOPOWA OKSOZWIĄZKÓW RENU(V) .....	37
3.4. WŁASNOŚCI KATALITYCZNE ZWIĄZKÓW Z LIGANDEM OKSO .....	40
3.5. PODOBIENSTWA I RÓŻNICE POMIĘDZY IMIDO- A OKSOZWIĄZKAMI RENU(V) .....	41

<b>CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....</b>	<b>44</b>
------------------------------------	-----------

<b>4. CEL I ZAKRES PRACY .....</b>	<b>44</b>
<b>4.1. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW CHEMICZNYCH .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2. METODY OTRZYMYWANIA IMIDOWYCH ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) .....</b>	<b>47</b>
4.2.1. METODY SYNTEZY $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ I $[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). .....	47
4.2.2. METODY SYNTEZY ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) Z LIGANDEM IMIDOWYM Z WYKORZYSTANIEM $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). .....	47
<b>4.3. METODY ANALIZY ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) .....</b>	<b>87</b>
4.3.1. BADANIA STRUKTURALNE .....	87
4.3.2. BADANIA SPEKTROSKOPOWE .....	87
4.3.3. BADANIA AKTYWNOŚCI KATALITYCZNEJ .....	88
4.3.4. OBLICZENIA TEORETYCZNE .....	89
<b>5. PREZENTACJA I Dyskusja Wyników .....</b>	<b>92</b>
5.1. METODY OTRZYMYWANIA ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) Z LIGANDEM IMIDOWYM .....	92
5.2. CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA IMIDOWYCH ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) .....	99
5.2.1. Spektroskopia IR .....	99
5.2.2. Spektroskopia NMR .....	101
5.3. CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA IMIDOZWIĄZKÓW RENU(V) .....	104
5.3.1. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .....	104
5.3.2. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). .....	110
5.3.3. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). .....	113
5.4. STRUKTURA ELEKTRONOWA I ELEKTRONOWE WIDMA ABSORPCYJNE ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) Z LIGANDEM IMIDOWYM .....	118

5.4.1. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .....	118
5.4.2. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .....	124
5.4.3. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ .....	128
5.7. OPIS WIĄZANIA $[\text{RE}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^{3+}$ W ZWIĄZKACH RENU(V) Z POMOCĄ ANALIZY NBO .....	132
5.6. BADANIA KATALITYCZNE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH RENU(V) Z LIGANDEM IMIDOWYM .....	137
5.6.1. Synteza N-podstawionych estrów etylowych glicyny .....	137
5.6.2. Reakcje utleniania alkanów i alkoholi .....	141
<b>6. PODSUMOWANIE .....</b>	<b>154</b>
<b>7. LITERATURA .....</b>	<b>158</b>
<b>DORÓBEK NAUKOWY .....</b>	<b>166</b>
<b>MATERIAŁY DODATKOWE .....</b>	<b>169</b>

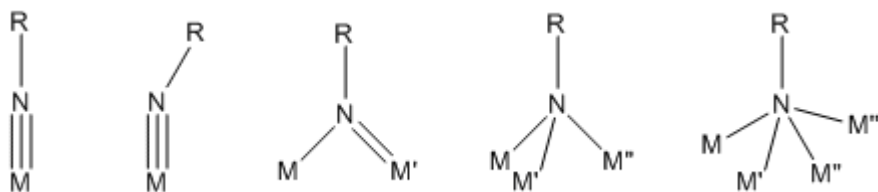
## ***Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów***

MeOTf	Trifluorometanosulfonian metylu
TFAA	Bezwodnik trifluorooctowy
Ts <sub>2</sub> O	Bezwodnik <i>p</i> -toluenosulfonowy
DMSMe <sub>2</sub>	Ester dimetylowy kwasu dimerkaptobursztynowego
tacnonane	1,4,7-triazacyklononan
$\alpha$ -NC <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	1-naftyloamina
2,3-dap	2,3-diaminofenol
2,3-dat	2,3-diaminotoluen
3,4-dabp	3,4-diaminobenzofenon
H <sub>2</sub> ada	2-aminodifenyloamina
<i>p</i> -H <sub>2</sub> N-Ph-Fc	4-ferrocenyloanilina
<i>p</i> -H <sub>2</sub> N-Ph-COO-Ph-Fc	benzoesan 4-aminofenylo-4'-ferrocenyłu
<i>p</i> -H <sub>2</sub> N-Ph <sub>2</sub> -COO-Ph-Fc	benzoesan 4-aminodifenylo-4'-ferrocenyłu
mps	N-(2-amino-3-metylofenylo)-salicylidenoimina
H <sub>2</sub> ap	2-aminofenol
2,2'-abpy	2,2'-azobipirydyna
H <sub>2</sub> dpa	2,2'-dipirydyloamina
bipy	2,2'-bipirydyna
dmbipy	4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna
8-H <sub>2</sub> Nquin	8-aminochinolina
H <sub>2</sub> NPhCO <sub>2</sub> succ	<i>N</i> -sukcynimidylo-4-azydobenzoesan
H <sub>3</sub> onn	2-(2-aminobenzylidenoimino)fenol
H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	cykloheksylohydrazyna
H <sub>2</sub> ddd	5,6-diamino-1,3-dimetylo-2,4-dioksopirymidyna
H <sub>2</sub> map	3-metylo-2-aminofenol
dmdtc	disiarczek tetrametylotiuramu
dedtc	disiarczek tetraetylotiuramu
SalH	aldehyd salicylowy
py-CHN-PhNH <sub>2</sub>	N- <i>p</i> -aminofenylo-2-pirydynocarboksaldymina
H <sub>2</sub> dppd	N,N'-bis[2-(difenylfosfino)fenylo]propano-1,3-diamina
H <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> tcb	N-[(N',N'-Dietylamino)(tiokarbonyl)]benzamid
Na <sub>2</sub> mnt	1,2-dicyanoeteno-1,2-ditiolan sodu
dppe	1,2-bis(difenylfosfino)etan
O,O-cat	katechol
O,O-gly	glikol etylenowy
dppee	1,2-bis(difenylfosfino)eten
dppbe	1,2-bis(difenylfosfino)benzen
tspyt	3-trimetylosililopirydyno-2-tiol
pyt	pirydyno-2-tiol
dppf	1,1'-bis(difenylfosfino)ferrocen
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	aldehyd salicylowy 2-hydroksyaniliny
bpzm	bis(pirazolil-1-ylo)metan
tdpme	tris(difenylfosfinometylo)etan
hoz	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina

# Część literaturowa

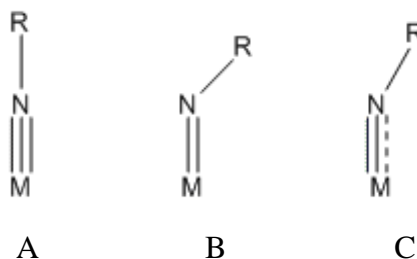
## 1. Budowa i właściwości liganda imido

Ligand imido przedstawiany jest jako dwuujemne ugrupowanie  $\text{NR}^{2-}$ , gdzie R = alkil, aryl itp. Może on koordynować do jonu centralnego w związku koordynacyjnym na sposób terminalny [1, 2] lub mostkowy, łącząc dwa [3, 4], trzy [5, 6] lub cztery [7, 8] atomy metali (Rys. 1.1.).



**Rys. 1.1.** Sposoby koordynacji liganda imido.

Zgodnie z danymi rentgenostrukturalnymi uzyskanymi dla związków koordynacyjnych z ligandem imidowym wyróżnić można trzy typy koordynacji terminalnej: liniową, całkowicie zgiętą i częściowo zgiętą (Rys. 1.2).

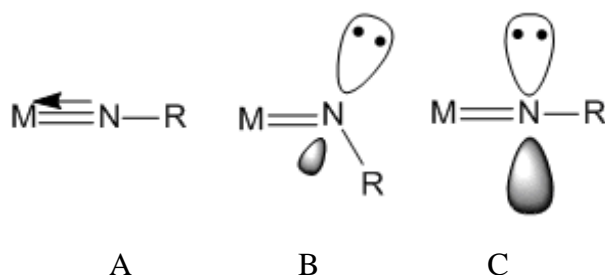


**Rys. 1.2.** Typy koordynacji terminalnej liganda imido.

Koordynacja liniowa odpowiada kątowi pomiędzy atomem metalu a ligandem imidowym zawierającemu się w przedziale  $171^{\circ}$ – $180^{\circ}$  oraz wiązaniu metal–azot o długości  $1,67$ – $1,74$  Å. Dla koordynacji całkowicie zgiętej kąt ten wynosi około  $120^{\circ}$  [9, 10], natomiast w przypadku koordynacji częściowo zgiętej osiąga wartości z przedziału  $144^{\circ}$ – $155^{\circ}$ . Ostatni przypadek opisany został jedynie dla kilku związków metaloorganicznych, w których długość wiązania metal–azot, o krotności 2,5 zawierała się w przedziale od  $1,737$  Å do  $1,745$  Å [11, 12]. Według danych literaturowych ligandy imidowe koordynują najczęściej na sposób liniowy, tworząc formalnie potrójne wiązanie z atomem metalu. Najczęściej jednak w związkach tego

typu wiązanie metal-azot przedstawiane jest jako wiązanie podwójne, ułatwiając tym samym przypisanie odpowiednich stopni utlenienia. Stąd, jako anion zamkniętopowłokowy, ligand imido przedstawiany jest w formie dwuujemnej  $\text{NR}^{2-}$ . Takie uproszczone podejście do opisu wiązania metal-ligand imidowy ma swoje uzasadnienie w strukturze elektronowej tego wiązania koordynacyjnego.

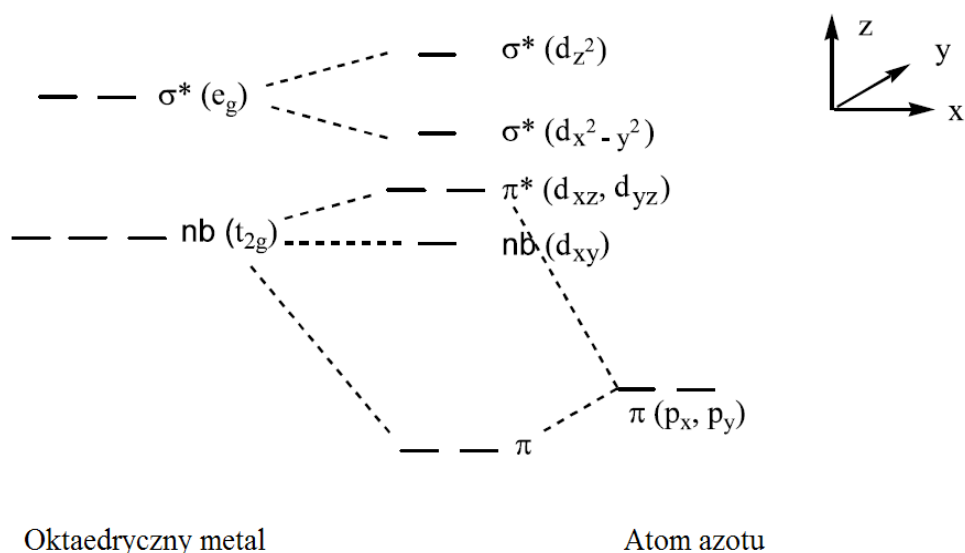
Teoria wiązań walencyjnych opisuje wiązanie  $\text{M}\equiv\text{NR}$  trzema możliwymi strukturami:



**Rys. 1.3.** Struktury wiązania  $\text{M}\equiv\text{NR}$ .

Struktury A i C prezentują liniowy sposób koordynacji liganda  $\text{NR}^{2-}$ . W obydwu przypadkach atom azotu znajduje się w stanie hybrydyzacji  $\text{sp}$ , jednak w przypadku pierwszym wiązanie metal—azot jest wiązaniem potrójnym, podczas gdy struktura C prezentuje liniowy sposób koordynacji ugrupowania  $\text{M}=\text{NR}$  z podwójnym wiązaniem metal-azot. Wolna para elektronowa na atomie azotu w tym przypadku (C) nie tworzy wiązania z pustym orbitalem metalu. Przyczyną takiej sytuacji mogą być wypełnione orbitale  $d$  metalu (tym samym brak akceptorowego orbitalu  $d$  metalu), niedopasowanie energetyczne dostępnych orbitali  $d$  metalu lub ograniczenia wynikające z symetrii związku, np. steryczne ograniczenia chelatującego liganda imido [13, 14], nie pozwalające na przeniesienie wolnej pary elektronowej z atomu azotu na metal. Struktura B z kolei odpowiada kątowej koordynacji liganda imidowego, z atomem azotu znajdującym się w stanie hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  i podwójnym wiązaniem metal—azot.

W teorii orbitali cząsteczkowych wiązanie  $\text{M}—\text{NR}$  rozpatruje się jako sumę dwóch oddziaływań:  $\sigma$  i  $\pi$ . Zakładając, że ugrupowanie  $\text{M}—\text{NR}$  leży wzdłuż osi  $z$  to wiązanie  $\sigma$   $\text{M}—\text{NR}$  jest utworzone za pośrednictwem orbitali  $s+d_z^2$  metalu i  $s+p_z$  azotu.

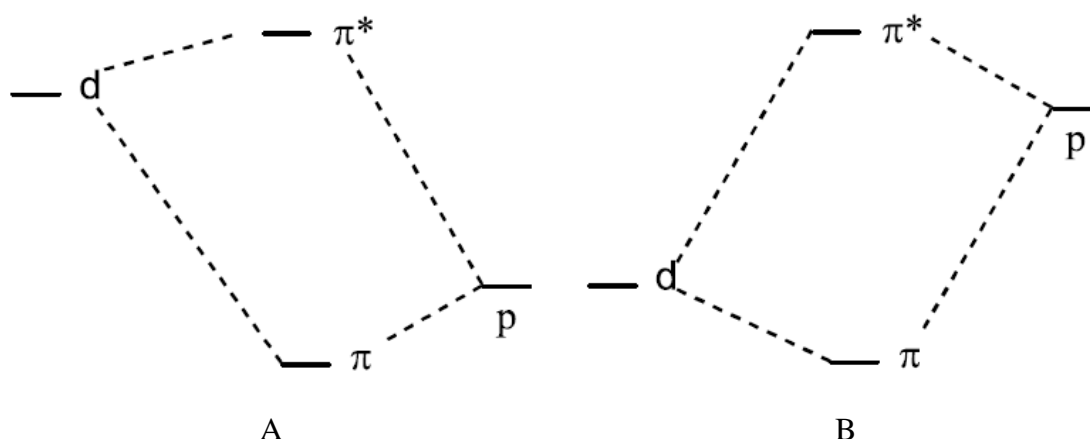


**Rys. 1.4.** Opis orbitali cząsteczkowych wiązania imidowego w związkach koordynacyjnych o geometrii oktaedru.

Dwa wiązania  $\pi$  powstają w wyniku nakładania się orbitali  $d_{xz}$  oraz  $d_{yz}$  metalu odpowiednio z  $p_x$  i z  $p_y$  azotu (Rys. 1.4). Niewiążący orbital  $d_{xy}$  ma zbyt niską energię w stosunku do orbitalu  $\pi^*$  liganda imido i jest skupiony głównie na metalu.

Jednakże w zależności od rodzaju metalu przejściowego, jego stopnia utlenienia i innych ligandów obecnych w sferze koordynacji, wzajemne położenia poziomów energetycznych jonu centralnego i atomu azotu mogą ulegać zmianie, co zostało zaprezentowane na rys. 1.5., na którym przedstawiono dwa skrajne przypadki. W przypadku A, gdy orbitale  $\pi^*$  związku koordynacyjnego są zlokalizowane głównie na metalu, jon centralny traktuje się jako elektrofil i stąd oczekuje się, że ligand będzie miał charakter nukleofilowy. Natomiast w przypadku B, gdy orbitale  $\pi^*$  związku będą miały głównie charakter liganda, przewiduje się, że to ligand będzie wykazywał charakter elektrofilowy. Reasumując, nukleofilowego charakteru liganda  $NR^{2-}$  spodziewać się można w przypadku związków metali przejściowych grup od trzeciej do siódmej, na wysokich stopniach utlenienia. Natomiast charakteru elektrofilowego liganda  $NR^{2-}$  oczekuje się dla związków koordynacyjnych metali przejściowych grup ósmej, dziewiątej i dalszych, na niskich stopniach utlenienia.

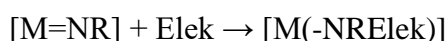
Należy jednak zdawać sobie sprawę, że w orbitalach  $\pi^*$  związku koordynacyjnego pełnią rolę zarówno orbitale  $d$  metalu, jak i orbitale liganda imidowego. Dodatkowo na charakter poziomów typu  $\pi^*$  wpływ mają i inne ligandy znajdujące się w sferze koordynacji.



**Rys. 1.5.** Charakter liganda  $\text{NR}^{2-}$  w zależności od charakteru orbitali  $\pi^*$

W związku z tym charakter liganda imido można powiązać także z geometrią fragmentu metal-ligand imido, rozpatrując jednocześnie charakter innych ligandów w sferze koordynacji. Nukleofilowego charakteru liganda imido można spodziewać się w przypadku, gdy koordynuje on do atomu metalu na sposób kątowy. Wówczas wiązanie pomiędzy atomem azotu a metalem jest wiązaniem podwójnym, a azot znajduje się w stanie hybrydyzacji  $\text{sp}^2$  z jedną wolną parą elektronową. Sytuacja taka pojawia się, gdy w związku koordynacyjnym obecne są inne ligandy o właściwościach  $\pi$ -donorowych. Stąd, kąтова koordynacja liganda imidowego występuje zwykle w związkach zawierających inne ligandy, tworzące z atomem metalu wiązanie wielokrotne, takimi jak ligandy alkilidenowe ( $\text{M}=\text{CR}_2$ ) lub ligand okso ( $\text{M}=\text{O}$ ).

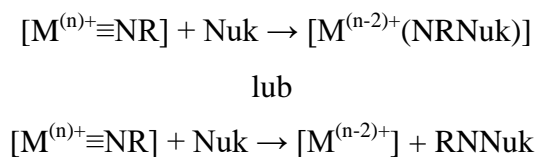
Charakter nukleofilowy liganda imido, schematycznie można przedstawić równaniem reakcji:



Dzięki obecności liganda imido o charakterze nukleofilowym związek koordynacyjny może wejść w reakcję z elektrofilem. Rolę elektrofila odgrywać mogą halogenki alkilu, ester metylowy kwasu trifluorometanosulfonowego ( $\text{MeOTf}$ ), aldehydy, ketony,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CR}_3^+$  czy organiczne izocyjaniany. Wynikiem takiej reakcji jest wprowadzenie cząsteczki elektrofila do sfery koordynacji, poprzez atom azotu liganda imido. Towarzyszy temu rozerwanie wiązania  $\pi$  pomiędzy atomem azotu a atomem metalu i przekształcenie liganda imidowego w amidowy, przy czym atom metalu pozostaje na tym samym stopniu utlenienia.

Z kolei, gdy ligand imido koordynuje do atomu metalu na sposób liniowy, wiązanie metal-azot rozpatrywane jest jako wiązanie potrójne i oczekuje się, iż będzie on wykazywał właściwości elektrofilowe. Przykładowo, taką sytuację zaobserwowano w imidowych

związkach koordynacyjnych chromu(IV) [15], chromu(V) [16] i wolframu(IV) [17]. W tym wypadku reakcje z nukleofilami powodują zmianę stopnia utlenienia metalu i rozerwanie wiązania z ligandem imido, co przedstawiają schematycznie równania reakcji:



Rolę nukleofila w tego typu reakcjach pełnią: alkeny,  $\text{PhMgX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{LiPh}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NHR}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{NO}$ ,  $\text{S}_8$ , tiole oraz siarczki propylenu. W związku z powyższym w reakcji imidowych związków koordynacyjnych z nukleofilem możliwe są dwa odrębne produkty: związek, w którym nukleofil zostaje wprowadzony do sfery koordynacyjnej, wiążąc się z atomem azotu, połączonego wcześniej z atomem metalu liganda imidowego, lub związek, w którym ligand imido po połączeniu z nukleofilem opuszcza sferę koordynacji. Skądinąd całkowite przeniesienie liganda imido z metalu do innego centrum metalicznego bądź cząsteczki o charakterze nukleofilowym, jest efektem pożądanym z punktu widzenia katalizy. Nukleo- lub elektrofilowość skoordynowanego ugrupowania imidowego przekłada się na jego właściwości kwasowo-zasadowe. Doniesienia literaturowe opisują zarówno przypadki, gdy ligand imido zachowywał się jak kwas, jak i sytuacje, w których wykazywał właściwości zasadowe, zgodnie z teorią kwasów i zasad Lewisa. Charakter kwasowy wykazano w pracach dotyczących katalizowanych reakcji otwarcia pierścienia epoksydu. We wszystkich opisanych przypadkach ligand imidowy koordynował do atomu metalu w sposób liniowy, tworząc wiązanie potrójne. Jednocześnie wykazano, iż aktywność katalityczna imidowych związków koordynacyjnych, w przypadku tej reakcji, w dużej mierze zależy od rodzaju metalu i jego stopnia utlenienia, gdyż maleje zgodnie z szeregiem  $\text{Cr}^{\text{V}} > \text{Ti}^{\text{IV}} > \text{Cr}^{\text{VI}} > \text{Mo}^{\text{VI}}$  [18, 19]. Stąd, wywnioskować można iż kwasowego charakteru liganda imidowego należy spodziewać się po związkach koordynacyjnych metali z silnie nukleofilowym centrum metalicznym. Najczęściej jednak związki tego typu mają właściwości zasadowe. Zasadowość Lewisa imidowych związków koordynacyjnych warunkuje kąтова koordynacja liganda imidowego, a tym samym wiązanie podwójne pomiędzy atomem metalu a azotem liganda imidowego. Atom azotu staje się wówczas donorem wolnej pary elektronowej, którą oddaje odpowiedniemu kwasowi Lewisa, np.  $\text{H}^+$ , dając tym samym produkt amidowy. Taką sytuację spotyka się w większości reakcji katalizowanych przez imidowe związki koordynacyjne, np. cyklohydroaminacji alkenów [20] czy aminowaniu wiązań C-H [21]. Rodzaj metalu zdaje się



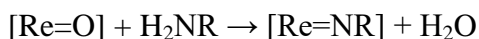
odgrywać tutaj marginalną rolę, jakkolwiek badania tego typu wykonane zostały jedynie dla kilku z nich: cyrkonu [20], tytanu [22], żelaza [21, 23], uranu i toru [24].

## 2. Związki koordynacyjne renu(V) z ligandem imido

### 2.1. Metody otrzymywania

Znanych jest kilka sposobów otrzymywania związków koordynacyjnych renu(V) z ligandami imidowymi. Spośród nich można wyróżnić syntezę:

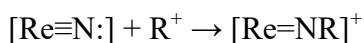
- z oksozwiązków renu(V) – na drodze substytucji liganda okso przez ligand imido, najczęściej poprzez reakcje kondensacji z aminami, głównie pochodnymi aniliny:



W tym przypadku jako prekursorzy najczęściej stosowane były:  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [25],  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPhEt}_2)_2]$  [26] oraz związki typu  $[\text{ReOCl}_3(\text{L})]$ , gdzie L = pbo, pbt, bpy, dmbpy [27]. Rzadziej korzystano ze związków z ligandem etokso  $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{PPhEt}_2)_2]$  [28, 29] (X = Cl, I), dioksozwiązku renu(V)  $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$  [30, 31] czy kationowego  $[\text{NBu}_4][\text{ReOCl}_4]$  [28], jako związków wyjściowych. Warto zauważyć, iż w literaturze spotkać można także rzadziej stosowane metody syntezy związków imidowych, wykorzystujące reakcje oksozwiązków z izocyjanianami  $\text{ArNCO}$  [32], fosfinoiminami  $\text{RN}=\text{PPh}_3$  (R = alkil lub aryl) [33], arylazopirydynami  $\text{YC}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$  (Y = H, 3-Me, 4-Me, 4-Cl) [28] czy hydrazynami [34]. Jednak, jako że reakcje z nimi prowadzą do podobnych lub takich samych produktów, jak reakcje z aminami, biorąc pod uwagę kryterium ekonomiczne, korzystniejsze jest zastosowanie amin.

Tylko w jednym z udokumentowanych przypadków synteza związku koordynacyjnego renu(V) z ligandem imidowym wykorzystująca oksozwiązki prowadzona była w temperaturze pokojowej, niemniej wydajność otrzymanego produktu była bardzo niska [35]. W pozostałych, odbywała się poprzez wielogodzinne gotowanie substratów pod chłodnicą zwrotną, w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Najczęściej wybieranym rozpuszczalnikiem był benzen, rzadziej etanol, toluen, acetonitryl czy chloroform.

- z nitrydozwiązków renu(V), poddając je reakcji alkilowania bądź aryłowania, przy zastosowaniu karboanionów i bezwodników, przykładowo:  $\text{MeOTf}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CPh}_3^+$ ,  $\text{DMSMe}_2$ ,  $\text{TFAA}$ ,  $\text{Ts}_2\text{O}$ , którą w uproszczeniu przedstawić można następująco:

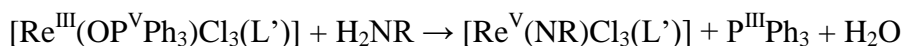


Ten sposób otrzymywania imidozwiązków renu(V) wykorzystany został jedynie w kilku przypadkach, a jako prekursorzy posłużyły tutaj następujące związki koordynacyjne:  $[\text{ReN}(\text{LOEt})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$  ( $\text{LOEt} = [\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\text{PO}(\text{OEt})_2\}_3]$ ) [36],  $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{PH})_3]$  [37] i  $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}_2]$  [38]. W tym wypadku reakcje zawsze prowadzone były w temperaturze pokojowej, a wykorzystanymi rozpuszczalnikami były głównie rozpuszczalniki niepolarne: eter dietylowy i dichlorometan, w jednym przypadku zastosowano aceton.

- na drodze reakcji substytucji ligandów w sferze koordynacji związków renu(V) zawierających ligand imidowy, przy wykorzystaniu głównie takich związków koordynacyjnych jak  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [39, 40, 42, 43],  $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [34b, 45, 41] oraz  $[\text{Re}(p\text{-NPhMe})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [44, 45].

Za wyjątkiem jednego przypadku reakcje te prowadzone były w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, pod chłodnicą zwrotną, a jako rozpuszczalniki najczęściej stosowane były: benzen, toluen, etanol i aceton. Tą metodą otrzymano przede wszystkim następujące typy produktów:  $[\text{Re}(\text{imido})\text{X}_2(\text{L}_2)(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Re}(\text{imido})\text{Cl}_3(\text{L}_2)]$ ,  $[\text{Re}(\text{imido})\text{X}(\text{L}_2)_2]$ , (imido = ligand imidowy; X = Cl, OEt, OMe;  $\text{L}_2$  = ligand kleszczowy).

- poprzez utlenianie związków renu(III) wychodząc z  $[\text{Re}(\text{OPPh}_3)\text{Cl}_3(\text{L}')] ]$  ( $\text{L}' = \text{py-2-C(=N)-Ph-p-Cl}$ ,  $\text{py-2-C(=N)-Ph-p-Me}$ ) [46, 47]:



bądź z  $[\text{Re}(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  [48].

- poprzez redukcję bis-imidozwiązków renu(VII) połączoną z substytucją ligandów. W tego typu reakcji jako prekursorzy wykorzystano związki koordynacyjne:  $[\text{ReO}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{tacnonane})]\text{ClO}_4$  [49] oraz  $[\text{Re}(\text{NPh-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2(\text{py})\text{Cl}_3]$  [50], a reakcje prowadzone były na mieszadle magnetycznym, w temperaturze pokojowej, z wykorzystaniem wody destylowanej bądź dichlorometanu jako rozpuszczalnika.
- w literaturze znaleźć można także jedną syntezę związku renu(V) z ligandem imidowym ze związku renu(IV) –  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  [51] oraz syntezę z wykorzystaniem tetrachlororenianu(V) cyklopentadienylu [52].

Tabela 2.1 podaje krótką charakterystykę metod syntezy związków koordynacyjnych renu(V) z ligandami imidowymi z uwzględnieniem warunków i czasu reakcji oraz wydajności produktu.

Zgodnie z zebranymi danymi literaturowymi najpopularniejszymi sposobami otrzymywania imidozwiązków  $\text{renu(V)}$  są reakcje, w których prekursorami są oksozwiązki bądź reakcje substytucji ligandów.

**Tabela 2.1.** Charakterystyka metod syntezy związków koordynacyjnych renu(V) z ligandami imidowymi.

Reakcja		Warunki reakcji (stosunek stechiometryczny, rozpuszczalnik, temperatura, czas)				Produkt	%	Lit.
Związek wyjściowy	Ligand							
Oksozwiązek renu(V)								
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	anilina	1:100	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1 h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	50	53
[ReO(OEt)Cl <sub>2</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	anilina	1:50	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	7h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	35	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -jodoanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhI)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	25	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -bromoanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhBr)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	68	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -chloroanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhCl)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	61	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -fluoroanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhF)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	41	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -acetyloanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	64h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhCOMe)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	57	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -cyjanoanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	66h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhCN)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	18	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -toluidyna	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhMe)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	50	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -metoksoanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhOMe)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	52	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -diaminobenzen	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	60	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>p</i> -dimetyloaminoanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhNMe <sub>2</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	62	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	4'-amino-4-fenyloanilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>pp</i> '-NPhPhNH <sub>2</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	54	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1-naftyloamina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	64h	[ReCl <sub>3</sub> (α-NC <sub>10</sub> H <sub>7</sub> )(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	66	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	anilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	18h	[ReCl <sub>3</sub> (NPh)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	40	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PEt <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub> )]	anilina	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	40h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPh)(PEt <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PEt <sub>2</sub> )]	80	26
[ReO(OEt)I <sub>2</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	anilina	1:30	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	20h	[ReI <sub>3</sub> (NPh)(PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	35	26
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-diaminobenzen	1:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	61	54
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,3-diaminofenol	1:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	1,5h	[Re(2,3-dap)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	68	54
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,3-diaminotoluen	1:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	1,5h	[Re(2,3-dat)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	77	54
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3,4-diaminobenzofenon	1:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	1,5h	[Re{3,4-dabp}Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	58	54
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2-aminodifenyloamina	1:1	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	2h <sup>a</sup>	[Re(ada)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	73	55
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4-ferrocenyloanilina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	8h	[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-Fc)]	44	56
[ReOBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4-ferrocenyloanilina	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	12h	[ReBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-Fc)]	48	56
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	benzoesan 4-aminofenylo-4'-ferrocenylo	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	12h	[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-COO-Ph-Fc)]	56	56
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	benzoesan 4-aminodifenylo-4'-ferrocenylo	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	12h	[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph <sub>2</sub> -COO-Ph-Fc)]	37	56
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-(2-amino-3-metylofenylo)-salicylidenoimina	1:2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	2h	[Re(mps)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> )	65	57
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-(2-amino-3-metylofenylo)-salicylidenoimina	1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re(mps)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]	73	58
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-fenyloformamid	1:2	THF	T <sub>w</sub>	2h	[ReCl <sub>3</sub> (NPh)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	----	59

[ReOBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-metylo- <i>o</i> -diaminobenzen	1:2	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[ReBr <sub>2</sub> Cl(NPhNHCH <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	6	60
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-metylo- <i>o</i> -diaminobenzen	1:1	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	3h	[ReCl <sub>3</sub> (NPhNHCH <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	7	60
[ReOCl <sub>3</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPh <sub>3</sub>	1:3	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	10dni	[Re(Net)Cl <sub>3</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	28	61
[ReO(OEt)I <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2-aminofenol	1:2	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	1,5h	[Re(ap)(Hap)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]I	62	29
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2'-azobipirydyna; <i>p</i> -chloroanilina	1:1,5: 5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	2,5h	[ReCl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -NPhCl)(2,2'-abpy)]	60	62
[ReOCl(Hdpa) <sub>2</sub> ]	anilina	1:4	ksylen	T <sub>w</sub>	24h	[Re(NPh)Cl(Hdpa) <sub>2</sub> ]	60	39
[ReOCl <sub>3</sub> (bipy)]	anilina	1:20	<i>o</i> -ksylen	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (bipy)]	65	63
[ReOCl <sub>3</sub> (dmbipy)]	anilina	1:1	<i>o</i> -ksylen	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dmbipy)]	30	63
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	8-aminochinolina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>p</sub>	24h	[Re(8-Nquin)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	6	35
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	<i>N</i> -sukcynimidylo-4-azydobenzoosan; PPh <sub>3</sub>	1:1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NPhCO <sub>2</sub> succ)]	91	64
[ReOBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2-(2-aminobenzylidenoimino)fenol	1:2,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	3h	[ReBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (onn)]Br	60	65
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2-difenylofosfinoanilina	1:3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	10min	[ReCl <sub>2</sub> (NPh-PPh <sub>2</sub> )(HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	82	66
[ReO(OEt)Cl <sub>2</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	2-difenylofosfinoanilina	1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[ReCl <sub>2</sub> (NPh-PPh <sub>2</sub> )(HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	83	28
[NBu <sub>4</sub> ][ReOCl <sub>4</sub> ]	2-difenylofosfinoanilina	1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[ReCl <sub>2</sub> (NPh-PPh <sub>2</sub> )(HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	81	28
[ReOCl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	izocyjanian fenylu	1:5	ksylen	T <sub>w</sub>	4h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	----	32
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	izocyjanian fenylu	1:5	ksylen	T <sub>w</sub>	4h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	----	32
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PhN=PPh <sub>3</sub>	----	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	----	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	----	33
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PhOCN=PPh <sub>3</sub>	----	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	----	[Re(NCOPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	----	33
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-dimetylohydrazyna	1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	20min	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	91	34b
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek 1,2-dietylohydrazyny; PPh <sub>3</sub>	1:10: 6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	1h	[Re(Net)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	67	34b
[ReOCl <sub>3</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek 1,2-dimetylohydrazyny; PetPh <sub>2</sub>	1:5:5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	75	34b
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek 1,2-di- <i>n</i> - propylohydrazyny; PPh <sub>3</sub>	1:4:5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPr <sup>n</sup> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	54	34b
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek dicykloheksylohydrazyny; PPh <sub>3</sub>	1:5:5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	45min	[Re(NC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	60	34b
[ReOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1-benzoilo-2-fenylohydrazyna; PPh <sub>3</sub>	1:2:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	10min	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	75	34b
[ReO <sub>2</sub> I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	5,6-diamino-1,3-dimetylo-2,4- dioksopirymidyna	1:1	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	3h <sup>a</sup>	[Re(ddd)(Hddd)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> )	56	30
[ReO <sub>2</sub> I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3-metylo-2-aminofenol	1:3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	3h	[Re(map)(Hmap)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]I	47	31
<b>Nitrydokompleksy renu(V)</b>								
[ReNCl <sub>2</sub> (PPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	ester dimetylowy kwasu dimerkaptobursztynowego	1:4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>p</sub>	3h <sup>b</sup>	[Re{NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PPhMe <sub>2</sub> }(DMSMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	39,4	37

[ReL <sub>OEt</sub> N(PPh <sub>3</sub> )Cl]	triflat dimetylu	1:2	O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	T <sub>p</sub>	24h <sup>b</sup>	[ReL <sub>OEt</sub> (NMe)(PPh <sub>3</sub> )Cl][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	58	36
[ReL <sub>OEt</sub> N(PPh <sub>3</sub> )Cl]	bromek benzylu	1:1	O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	T <sub>p</sub>	24h <sup>b</sup>	[ReL <sub>OEt</sub> (NCH <sub>2</sub> Ph)(PPh <sub>3</sub> )Cl]Br	41	36
[ReL <sub>OEt</sub> N(PPh <sub>3</sub> )Cl]	tetrafluoroboran trifenylo-metylu	1:1	O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	T <sub>p</sub>	24h <sup>b</sup>	[ReL <sub>OEt</sub> (NCPH <sub>3</sub> )(PPh <sub>3</sub> )Cl]BF <sub>4</sub>	60	36
[ReN{N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]	bezwodnik trifluoroocetowy	1:1,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>p</sub>	30min <sup>b</sup>	[Re(NCOCF <sub>3</sub> )(OCOCF <sub>3</sub> ){N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	79	38
[ReN{N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]	CHCl <sub>2</sub> COCl	1:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>p</sub>	30min <sup>b</sup>	[ReCl(NCOCHCl <sub>2</sub> ){N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	80	38
<b>Imidozwiązki renu(V)</b>								
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	disiarczek tetrametylotiuramu	1:2,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	83	45
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	disiarczek tetrametylotiuramu	1:2,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NPh)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	84	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	disiarczek tetraetylotiuramu	1:2,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dedtc) <sub>2</sub> ]	80	45
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	disiarczek tetrametylotiuramu	1:2,5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	77	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trimetylosilyl dimetyloditiokarbaminianu	1:2,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	10min	[Re( <i>p</i> -NPhMe)(dmdtc) <sub>3</sub> ]	96	45
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trimetylosilyl dimetyloditiokarbaminianu	1:2,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	10min	[Re(NPh)(dmdtc) <sub>3</sub> ]	91	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trimetylosilyl dietyloditiokarbaminianu	1:2,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	10min	[Re( <i>p</i> -NPhMe)(dedtc) <sub>3</sub> ]	79	45
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	trimetylosilyl dietyloditiokarbaminianu	1:2,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	10min	[Re(NPh)(dedtc) <sub>3</sub> ]	82	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	1:4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	2h	[Re(OEt)( <i>p</i> -NPhMe)(dmdtc) <sub>2</sub> ]	75	45
[Re(NPh)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	1:4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	2h	[Re(OEt)(NPh)(dmdtc) <sub>2</sub> ]	74	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dedtc) <sub>2</sub> ]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	1:4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	2h	[Re(OEt)( <i>p</i> -NPhMe)(dedtc) <sub>2</sub> ]	65	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> ONa	1:4	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	5min	[Re(OMe)( <i>p</i> -NPhMe)(dmdtc) <sub>2</sub> ]	93	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dedtc) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> ONa	1:4	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	5min	[Re(OMe)( <i>p</i> -NPhMe)(dedtc) <sub>2</sub> ]	89	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	NaOH	1:2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	10min	[Re( <i>p</i> -NPhMe)(dmdtc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	93	45
[Re(NPh)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	NaOH	1:2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	10min	[Re(NPh)(dmdtc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	89	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(dedtc) <sub>2</sub> ]	NaOH	1:2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	10min	[Re( <i>p</i> -NPhMe)(dedtc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	71	45
[Re(NMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	NaOH	1:2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	T <sub>w</sub>	2min	[Re(NMe)(dmdtc) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> O	80	45
[Re(NMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> Ona	1:3	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	2min	[Re(NMe)(OMe)(dmdtc) <sub>2</sub> ]	88	45
[Re(NMe)Cl(dmdtc) <sub>2</sub> ]	TI-dmdtc	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	15min	[Re(NMe)(dmdtc) <sub>3</sub> ]	82	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	aldehyd salicylowy	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	3h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	70	44
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	aldehyd salicylowy	1:16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	3h	[Re(NMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	80	44
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	dimetylofenylofosfina	1:4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (CHOSal)(PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	80	44
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	dietylofenylofosfina	1:4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (CHOSal)(PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	90	44
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	trietylofisfina	1:4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (CHOSal)(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	60	44
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (Sal)(PPh <sub>3</sub> )]	difenylometylofosfina	1:4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	8h	[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (CHOSal)(PMePh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	20	44
[Re( <i>p</i> -NPhOMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N- <i>p</i> -aminofenylo-2-pirydynocarboksaldymina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPhOMe)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	82	67
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N- <i>p</i> -aminofenylo-2-pirydynocarboksaldymina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPhMe)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	80	67

[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N- <i>p</i> -aminofenylo-2-pirydynocarboksaldymina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	80	67
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N- <i>p</i> -aminofenylo-2-pirydynocarboksaldymina	1:1,5	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPhCl)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	80	67
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2'-dipirydyloamina, etylenotriamina	1:2:5	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	2,5h	[Re(NPh)(OMe)(Hdpa) <sub>2</sub> ]	77	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2'-dipirydyloamina	1:2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	10h	[Re(NPh)Cl(Hdpa) <sub>2</sub> ]	80	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2'-dipirydyloamina	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	12h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> dpa)]	77	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2'-dipirydyloamina	1:2	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	3h	[Re(NPh)Cl(Hdpa)(H <sub>2</sub> dpa)][ClO <sub>4</sub> ]	55	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N,N'-bis[2-(difenylofosfino)fenylo]propano-1,3-diamina; Et <sub>3</sub> N	1:1:1 00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	3h	[Re(NPh)(OEt)(dppd)]	88	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N,N'-bis[2-(difenylofosfino)fenylo]propano-1,3-diamina	1:1	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	3h	[Re(NPh)Cl(Hdppd)]Cl	88	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	N-[(N',N'-Dietylamino)(tiokarbonyl)]benzamid	1:3	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	20min	[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(HEt <sub>2</sub> tcb)]	33	42
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub> Morph tcb	1:3	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	20min	[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (HMorph tcb)(PPh <sub>3</sub> )]	14	42
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1-fenylo-2-(difenylofosfino)etanon; Et <sub>3</sub> N	1:5:5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	16h	[Re(NPh)(OEt)(1-Ph-2-PPh <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ]	60	40
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1-tert-butylo-2-(difenylofosfino)etanon; Et <sub>3</sub> N	1:4:4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	5h	[Re(NPh)(OEt)(1-'Bu-2-PPh <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ]	60	40
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-dicyanoeteno-1,2-ditiolan sodu; (AsPh <sub>4</sub> )Cl·2H <sub>2</sub> O	1:2:1	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	10min	[Re(NPh)(mnt) <sub>2</sub> ]AsPh <sub>4</sub>	57	43
[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-dicyanoeteno-1,2-ditiolan sodu; (AsPh <sub>4</sub> )Cl·2H <sub>2</sub> O	1:4:1	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	10min	[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )(mnt) <sub>2</sub> ]AsPh <sub>4</sub>	23	43
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (bpy)]	2,2'-bipirydyna; NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1:4:5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	4 dni	[Re(NPh)(bpy) <sub>2</sub> (OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	44	68
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dmbpy)]	4,4'-dimetylo-2,2'-bipirydyna; NaClO <sub>4</sub>	1:4:5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	4 dni	[Re(NPh)(dmbpy) <sub>2</sub> (OEt)](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	45	63
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	2,2': 6',2''-terpirydyna; NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1:2:6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	3 dni	[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (terpy)]PF <sub>6</sub>	77	63
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	bis-(difenylofosfino)amina	1:2	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	kilka minut	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (NH(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -P,P')]	75	41
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	NH(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1:3	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	40min	[Re(NMe)Cl <sub>2</sub> {N(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O, O'}(PPh <sub>3</sub> )]	80	41
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	NH(SPPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ; LiBu	1:1,5: 1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NMe)Cl <sub>2</sub> {N(SPPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S, S'}(PPh <sub>3</sub> )]	70	41
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Li[N(SPPH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1:4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NMe)Cl(NS(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S,S') <sub>2</sub> ]	85	41
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	K[N(SePPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1:1	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	40min <sup>a</sup>	[Re(NMe)Cl <sub>2</sub> {N(SePPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Se, Se'}(PPh <sub>3</sub> )]	60	41
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	K[N(SePPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1:3	CHCl <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	20min <sup>a</sup>	[Re(NMe)Cl(NSe(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Se,Se') <sub>2</sub> ]	70	41
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)etan	1:8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h <sup>a</sup>	[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	52	69

[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)etan	1:8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h <sup>a</sup>	[Re(NPh)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	48	69
[Re( <i>p</i> -NPhOMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)etan	1:8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h <sup>a</sup>	[Re( <i>p</i> -NPhOMe)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	57	69
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	6-metylobipyrydyna	1:15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	12h	[Re(NPh)Cl(6-Mebpy)(PPh <sub>3</sub> )(OEt)]PF <sub>6</sub>	20	70
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]aminy; Et <sub>3</sub> N	1:1,5:3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNHP)]Cl	50	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]metyloaminy	1:1,1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>w</sub>	24h	[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNMeP)]Cl	47	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]aminy	1:1,5	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	4h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PNHP)]HCl	70	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]aminy; Et <sub>3</sub> N	1:1,5:3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	4h	[Re(NPh)(OEt)Cl(PNHP)]Cl	40	71
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNHP)]Cl	katechol; Et <sub>3</sub> N	1:1:3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>p</sub>	8h <sup>b</sup>	[Re(NPh)(O,O-cat)(PNHP)]Cl	53	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]metyloaminy; katechol; Et <sub>3</sub> N	1:1:1,5:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NPh)(O,O-cat)(PNMeP)]Cl	30	71
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNHP)]Cl	glikol etylenowy; Et <sub>3</sub> N	1:11:3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NPh)(O,O-gly)(PNHP)]Cl	60	71
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNMeP)]Cl	glikol etylenowy; Et <sub>3</sub> N	1:9:3	CH <sub>3</sub> CN	T <sub>w</sub>	24h	[Re(NPh)(O,O-gly)(PNMeP)]Cl	43	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorowodorek bis[(2-difenylofosfino)etylo]metyloaminy; aminofenol; Et <sub>3</sub> N	1:1:1,5:1,5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>w</sub>	40min	[Re(NPh)(O,N-ap)(PNMeP)]Cl	38	71
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)etan	1:4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dppe)]	55	72
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dppe)]	1,2-bis(difenylofosfino)etan; NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1:2:10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	47	72
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)eten; NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1:7:8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dppee)]	39	72
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-bis(difenylofosfino)benzen;	1:7:8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	48h	[Re(NPh)(OH)(dppbe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	37	72
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	izocyjanian tertbutylu; NaBPh <sub>4</sub>	1:8:1	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	90min	[ReCl( <i>p</i> -NPhMe)(OMe)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]BPh <sub>4</sub>	69	73
[Re(NPhMe <sub>2</sub> -2,6)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	izocyjanian tertbutylu; NaBPh <sub>4</sub>	1:8:1	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	90min	[ReCl( <i>p</i> -NPhMe <sub>2</sub> -2,6)(OMe)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]BPh <sub>4</sub>	76	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	4-ClPhCONHNCHPh	1:5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (1:1)	T <sub>w</sub>	20min	[ReCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -NPhMe)(PPh <sub>3</sub> ){Ph-4-Cl(O)CNNCHPh-O,N}]	67	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PhCONHNMe <sub>2</sub>	1:5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> / CO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1:1)	T <sub>w</sub>	20min	[ReCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -NPhMe)(PPh <sub>3</sub> ){Ph(O)CNNCMe <sub>2</sub> -O,N}]	71	45
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,2-Bis(2,2'-bipirydylo-6-ylo)etan; NH <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	1:3:6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	24h	[Re(o-bpy)(NPh)(OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-----	74
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	3-trimetylosililopirydyno-2-tiol; NaBPh <sub>4</sub>	1:3:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NPh)(PPh <sub>3</sub> )(tspyt) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	70	66



[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	pirydyno-2-tiol; NaBPh <sub>4</sub>	1:5:1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NPh)(PPh <sub>3</sub> )(pyt) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	70	66
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	etylodifenylofosfina		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	kilka minut	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PetPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	64	34b
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPhEt <sub>2</sub>	1:10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	57	34b
[Re(NEt)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	PPhEt <sub>2</sub>	1:10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NEt)Cl <sub>3</sub> (PPhEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	73	34b
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	bis(difenylofosfino)etan	1:8	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> PEtPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	83	34b
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	dimetylofenyloarsyna	1:20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (AsPhMe <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> )]	80	34b
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	dimetylofenyloarsyna	1:20	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (AsPhMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	50	34b
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	bis(difenylofosfino)etan	1:9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	3h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (Ph <sub>2</sub> PEtPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	74	34b
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,1'-bis(difenylofosfino)ferrocen	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	T <sub>w</sub>	1h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dppf)]	85	50
<b>Inne związki koordynacyjne renu(V)</b>								
Cp*ReCl <sub>4</sub>	tert-butyloamina	1:40	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>p</sub>	kilka minut	[Cp*Re(N <sup>t</sup> Bu)Cl <sub>2</sub> ]	56	52
Cp*ReCl <sub>4</sub>	metyloamina	1:40	THF	Od - 30°C do T <sub>p</sub>	30min	[Cp*Re(NMe)Cl <sub>2</sub> ]	65	52
<b>Związki renu(IV)</b>								
K <sub>2</sub> ReCl <sub>6</sub>	2-(fenylazo)pirydyna	1:3	HOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	5h	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PhN=Npy)]	30	51
<b>Związki renu(III)</b>								
[ReCl <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CN)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	aldehyd salicylowy 2-hydroksyaniliny; Et <sub>3</sub> N	1:3:3	CH <sub>3</sub> OH	T <sub>w</sub>	8h	[Re(NPhOH)(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> )(OMe)(PPh <sub>3</sub> )]	----	48
[Re(OPPh <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> (pyN=NPh)]	2-(fenylazo)pirydyna	1:1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	30min	[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (pyN=NPh)]	73	46
[Re(OPPh <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> (pyCH=NPhCl)]	p-chloroanilina	1:9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	T <sub>w</sub>	2h	[Re(p-NPhCl)Cl <sub>3</sub> (pyCH=NPhCl)]	70	47
<b>Związki renu(VII)</b>								
[ReO(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	cynk; kwas szczawiowy	1:50:12	H <sub>2</sub> O	T <sub>p</sub>	2h <sup>b</sup>	[Re(N <sup>t</sup> Bu)(ox)(tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	90	49
[ReO(N <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> (tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	cynk; kwas trifluorooctowy	1:50:12	H <sub>2</sub> O	T <sub>p</sub>	10min <sup>b</sup>	[Re(N <sup>t</sup> Bu)(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	80	49
[Re(NPh-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> )(py)Cl <sub>3</sub> ]	1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene	1:2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	T <sub>p</sub>	48h <sup>b</sup>	[Re(NPh-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (dppf)]	31	50

<sup>a</sup>: synteza prowadzona w atmosferze azotu; <sup>b</sup>: synteza prowadzona na mieszadle magnetycznym

## 2.2. Charakterystyka strukturalna

Związki koordynacyjne  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym, zbadane pod względem strukturalnym stanowią jedynie nieco mniej niż połowę wszystkich otrzymanych do dnia dzisiejszego związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$ , zawierających w swej strukturze ligand imidowy. Na niecałe 150 otrzymanych związków jedynie dla 62 z nich wykonano badania strukturalne za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Pozostałe z nich zostały zbadane jedynie za pomocą badań spektroskopowych.

W większości przypadków imidozwiązki  $\text{renu(V)}$  charakteryzują się liniowym sposobem koordynacji liganda imidowego, tworzącego z atomem  $\text{renu}$  wiązanie potrójne. W Tabeli 2.2. zaprezentowano długości wiązań  $\text{ren-azot}$  liganda imidowego oraz kąty pomiędzy atomem metalu a ligandem imidowym.

**Tabela 2.2.** Długości wiązań  $\text{Re=N}$  oraz kąty pomiędzy atomem metalu a ligandem imidowym.

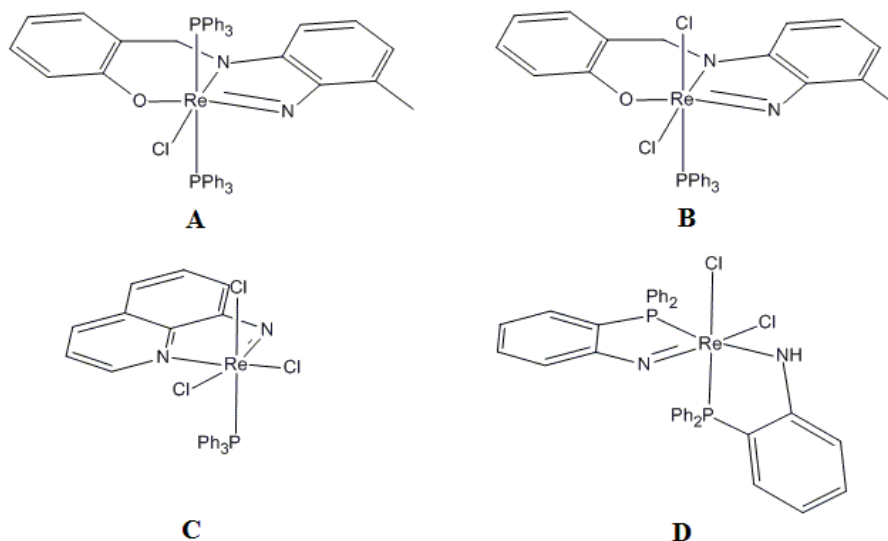
Imidozwiązek $\text{renu(V)}$	$\text{Re=N}_{\text{imido}}$ [Å]	$\text{C-N}_{\text{imido-Re}}$ [°]	Literatura
$[\text{Re}\{2\text{-N(3-H}_2\text{N)-PhOH}\}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.730(9)	179.5(7)	54
$[\text{Re(ada)}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.706(4)	178.7(4)	55
$[\text{Re(mps)}\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2](\text{ReO}_4)$	1.82(2)	135(1)	57
$[\text{Re(mps)}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)]$	1.762(3)	128.6(2)	58
$[\text{Re}(p\text{-NPhNH}_2)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.731(4)	178.7(4)	75
$[\text{Re(ddd)}(\text{Hddd})\text{I}(\text{PPh}_3)_2](\text{ReO}_4)$	1.779(5)	168.8(5)	30
$[\text{Re(ap)}(\text{Hap})\text{I}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$	A – 1.729(4) B – 1.717(3)	A – 170.8(3) B – 170.2(4)	29
$[\text{Re}(p\text{-NPhOCH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPhEt}_2)_2]$	1.709 (4)	175.81(8)	76
$[\text{Re}(p\text{-NPhCOCH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPhEt}_2)_2]$	1.690 (5)	171.77(37)	76
$[\text{Re}(p\text{-NPhCH}_3)(\text{OEt})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]$	1.745 (5)	155.5 (5)	45
$[\text{Re}(\text{NR})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{Me})_4][\text{ClO}_4]_2$	1.694 (11)	180 (2)	77
$[\text{Re}(\text{NR})\text{Cl}_3(\text{PPh}_2\text{Et})_2]$	1.685(11)	173.4 (10)	78
$[\text{Re}(\text{N-Ph-Fc})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.724(18)	176.68	56
$[\text{Re}(\text{N-Ph-Fc})\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.721(4)	176.32	56
$[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.726(6)	172.6 (6)	59
$[\text{Re}(p\text{-NPhMe})\text{Cl}_2(\text{CHOPhO})\text{PPh}_3]$	1.72(1)	169.4(7)	44
$[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PhNNC}_5\text{H}_4\text{N})]$	1.724 (4)	159.9 (4)	51
$[\text{Re}\{\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{PPhMe}_2\}(\text{DMSMe}_2)_2]$	1.697(12)	167,5(11)	37
$[\text{Re}(p\text{-NPhOH})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	1.722(6)	174.9(5)	79
$[\text{Re}(\text{NPhNHCH}_3)\text{Br}_2\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$	1.719(9)	176.18	60
$[\text{Re}(\text{map})(\text{Hmap})\text{I}(\text{PPh}_3)_2]\text{I}$	1.738(3)	170.2(3)	31
$\text{fac-cis-}[\text{Re}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_2]$	1.68(1)	177(1)	61
$\text{mer-trans-}[\text{Re}(\text{NEt})\text{Cl}_3(\text{PMe}_3)_2]$	1.68(2)	177(2)	61
$[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$	1.709 (3)	170.5 (2)	52
$[\text{Re}(p\text{-NPhOCH}_3)\text{Cl}_3(\text{py-CHN-PhNH}_2)]$	1.714(3)	173.9(2)	67
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(2,2'\text{-abpy})]$	1.72(2)	169.34	62
$[\text{Re}(\text{NPh})(\text{OMe})(\text{Hdpa})_2]$	1.736(9)	175.4(9)	39

[Re(NPh)Cl(Hdpa) <sub>2</sub> ]	1.72(2)	168(2)	39
[Re(NPh)(OEt)(dppd)]	A - 1.73(1) B - 1.76(1)	A - 169.8(9) B - 174.3(9)	39
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(HEt <sub>2</sub> tcb)]	1.719(4)	179.3(4)	42
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (HMorph tcb)(PPh <sub>3</sub> )]	1.721(3)	169.9(3)	42
[Re(NPh)(OEt)(1-Ph-2-PPh <sub>2</sub> Et) <sub>2</sub> ]	1.745(4)	178.4(3)	40
[Re(NPh)(mnt) <sub>2</sub> ]AsPh <sub>4</sub>	1.706(2)	169.2(2)	43
[Re(NPh)(bpy) <sub>2</sub> (OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1.740(6)	167.4 (6)	68
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (bipy)]	1.710(8)	169.6(8)	63
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (terpy)]PF <sub>6</sub>	1.702(10)	176.3(9)	63
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (NH(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -P,P')]	1.67(2)	177.0(2)	41
[Re( <i>p</i> -NPhOCH <sub>3</sub> )Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1.687(9)	175.7	69
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1.729(4)	179.0	69
[Re(NPh)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1.721(4)	173.3	69
[Re(NPh)(6-mebpy)(PPh <sub>3</sub> )Cl(OEt)]PF <sub>6</sub>	1.75(5)	175.3(4)	70
[Re( <i>p</i> -NPhCO <sub>2</sub> )Cl(OEt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.758(4)	143.5(3)	80
[Re(8-Nquin)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )]	A - 1.760(9) B - 1.772(8)	A - 129.6(8) B - 129.0(7)	35
[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NPhCO <sub>2</sub> N(COCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )]	1.721(4)	171.4(4)	64
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PNHP)]Cl	1.702(6)	171.22	71
[Re(NPh)(OEt)Cl(PNHP)]Cl	1.743(5)	-----	71
[Re(NPh)(O,O-cat)(PNHP)]Cl	1.72(1)	-----	71
[Re(NPh)(O,O-gly)(PNHP)]Cl	1.70(1); 1.736(8)	-----	71
[Re(NPh)(OH)(dppbe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.757(10)	176.2(8)	72
[Re(N <sup>t</sup> Bu)(ox)(tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	1.668(7)	179.0(6)	49
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(OMe)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] [BPh <sub>4</sub> ]	1.739 (3)	164.8(3)	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ){ <i>p</i> -PhCl(O)CNNCHPh-O,N}]	1.706(5)	175.7(5)	45
[Re( <i>p</i> -NPhOH)(C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> )(OMe)(PPh <sub>3</sub> )]	A - 1.760(4) B - 1.754(4)	A - 167.1(4) B - 167.3(4)	48
[ReBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (onn)]Br	1.74	144.9	65
[Re(NPh)(o-bpy)(OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1.735(5)	-----	74
[Re(NPh)(OMe)(NCS) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.744 (4)	172.2 (4)	81
[Re(NPh-PPh <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> (HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	1.757(4)	137.8(3)	66
[Re(NPh)(PPh <sub>3</sub> )(tspys) <sub>2</sub> ][BPh <sub>4</sub> ]	1.725(8)	166.0(6)	66
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> (2-{ <i>p</i> -ClPhN=N}py)]	1.719(5)	164.4(4)	46
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> (pyCH=NPhCl)]	1.697(8)	168.4(7)	47
[Re(NMe)Cl <sub>3</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1.685(11)	173.4(10)	34b
[Re(NPh-PPh <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> (HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	1.780(7)	137.1(5)	28

Śród przedstawionych w tabeli 2.2 imidozwiązków koordynacyjnych renu(V) tylko dla 9 z nich stwierdzono występowanie kątowej koordynacji liganda imidowego. W pięciu z nich atom azotu tworzy z atomem metalu wiązanie podwójne, podczas gdy w pozostałych czterech krotność wiązania można określić na 2,5.

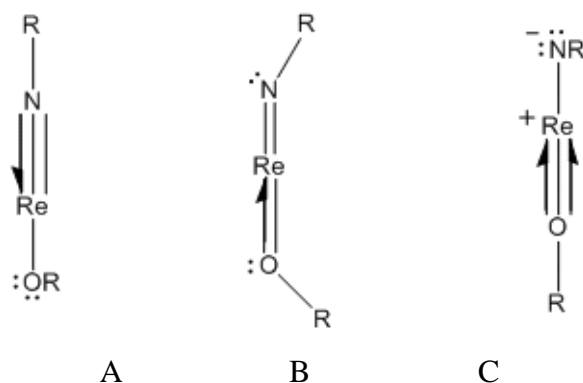
Obecność wiązania podwójnego spowodowana jest faktem, iż atom azotu należy do liganda łączącego się z atomem metalu poprzez dwa lub trzy atomy, a ograniczenia steryczne pierścienia chelatującego uniemożliwiają liniową koordynację fragmentu imidowego. Na

rysunku 2.1. przedstawione zostały związki renu(V), w których atom azotu liganda imidowego związany jest podwójnym wiązaniem z atomem renu. We wszystkich tych przypadkach kąt  $\text{Re-N-C}_{(\text{imido})}$  zawiera się w przedziale  $128\text{--}139^\circ$ .



**Rys. 2.1.** Imidozwiązki renu(V), w których ligand imido koordynuje do atomu metalu tworząc wiązanie podwójne [A-46; B-47; C-35; D-66, 28].

W przypadku związków o krotności wiązania imidowego określonej na 2,5, przyczyny takiego stanu rzeczy można się doszukiwać w  $\pi$ -donorowym charakterze atomu liganda znajdującego się w pozycji *trans* do liganda imido. Na rysunku 2.2. przedstawione są struktury elektronowe trzech możliwych sposobów koordynacji liganda imido, na przykładzie oddziaływania z grupą alkoksio leżącą w położeniu *trans* względem niego.

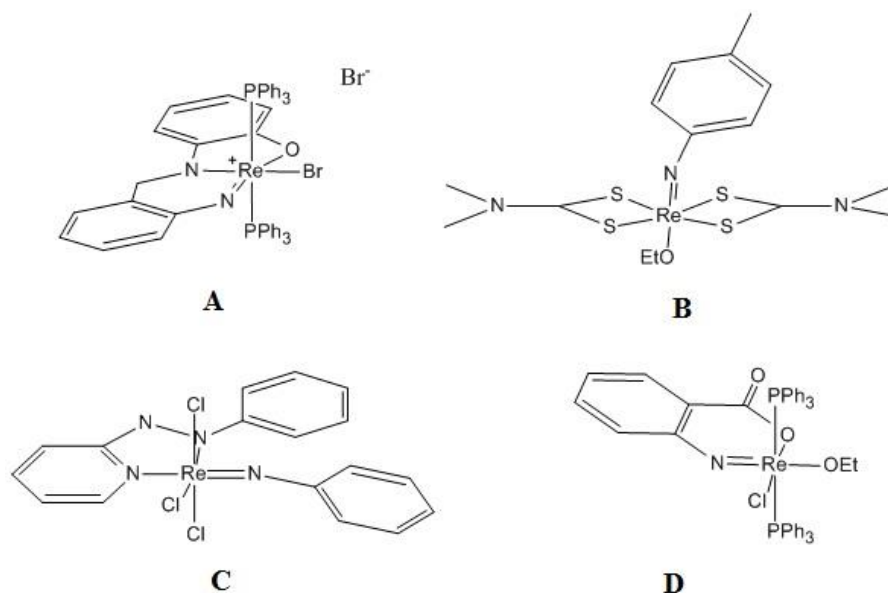


**Rys. 2.2.** Struktury elektronowe wiązania ren-ligand imidowy.

Struktura A przedstawia najczęściej spotykaną sytuację, gdy ligand imidowy koordynuje na sposób liniowy tworząc wiązanie potrójne z atomem metalu. Struktura B odnosi się do podwójnego wiązania ren-azot, w której atom tlenu, będący donorem trzech elektronów, tworzy wiązanie podwójne z atomem metalu, co skutkuje dostrzegalnym skróceniem wiązania

Re–O. Struktura C przedstawia natomiast najbardziej skrajny przypadek, w którym wiązanie imido jest wiązaniem pojedynczym, natomiast wiązanie z ligandem alkoksy jest wiązaniem potrójnym. Jako że w doniesieniach literaturowych nie odnajduje się związków, w których ligand alkoksy byłby donorem pięciu elektronów, strukturę ostatnią traktować można jako czysto teoretyczną.

W odniesieniu do przedstawionych struktur, wiązanie imido o krotności 2,5 można traktować jako formę pośrednią pomiędzy strukturami A i B. W takiej sytuacji wiązanie z atomem znajdującym się w pozycji *trans* traktowane jest jako wiązanie o krotności 1,5. W związku z tym, przeniesieniu gęstości elektronowej na atom azotu towarzyszy jednocześnie wydłużenie wiązania imido oraz skrócenie wiązania z atomem znajdującym się w pozycji *trans*. Na Rysunku 2.3. przedstawione są imidozwiązki renu(V), w których atom azotu związany jest z atomem metal wiązaniem o krotności 2,5.



**Rys. 2.3.** Imidozwiązki renu(V), w których atom azotu związany jest z atomem metal wiązaniem o krotności 2,5 [A - 65, B - 45, C - 51, D – 80].

## 2.3. Charakterystyka spektroskopowa

### 2.3.1. Widma IR

Spektroskopia w podczerwieni związków koordynacyjnych metali przejściowych z ligandami imidowymi nie dostarcza tak wielu informacji jak w przypadku oksozwiązków, nadal stanowi jednak interesujący aspekt badań nad związkami tego typu. W przypadku związków koordynacyjnych zawierających w swej strukturze wiązanie pomiędzy atomem

renu a atomem azotu różnica pomiędzy częstością drgań wiązania ren–azot jest widoczna jedynie pomiędzy wiązaniem pojedynczym, a wiązaniami podwójnym i potrójnym, dla których częstości drgań pokrywają się. Zarówno w przypadku nitrydo- jak i imidozwiązków, w których atom azotu wiąże się poprzez podwójne lub potrójne wiązanie z atomem renu, pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania Re-N znajdują się w zbliżonym zakresie, tj. od około 950 do 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Uniemożliwia to tym samym wykorzystanie badań w podczerwieni do interpretacji budowy elektronowej wiązania Re-N<sub>imido</sub>. Zakresy występowania pasm drgań rozciągających ren–azot zaprezentowane są w tabeli 2.3.

**Tabela 2.3.** Częstości charakterystyczne drgań wiązania ren–azot [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Drganie	$\nu(\text{Re}\equiv\text{N}_{\text{nitrydo}})$	$\nu(\text{Re}\equiv\text{N}_{\text{imido}})$	$\nu(\text{Re}=\text{N})$	$\nu(\text{Re}-\text{N})$
Położenie pasma	950-1090	970-1120	1060-1070	470-550

Ponadto, w przypadku związków koordynacyjnych zawierających ligand imidowy bądź inne ligandy w sferze koordynacji posiadające pierścienie aromatyczne, dodatkową trudność stanowi fakt, iż drgania wiązania  $\text{Re}\equiv\text{N}$  pokrywają się z drganiami rozciągającymi  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , a także  $\nu(\text{C}=\text{N})$  oraz  $\nu(\text{P}-\text{C})$ . W wielu przypadkach uniemożliwia to szczegółową interpretację widma w podczerwieni, przez co tego typu badania dotyczące imidozwiązków renu(V), w literaturze opisane są szczątkowo. Częstości drgań wiązania ren–azot<sub>imido</sub> dla imidozwiązków renu(V) zebrane są w tabeli 2.4.

**Tabela 2.4.** Częstości drgań wiązania ren–ligand imidowy dla imidozwiązków renu(V).

Związek renu(V)	$\nu(\text{Re}-\text{N})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Literatura
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	780	26
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	770	26
[Re(NPh)I <sub>3</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ]	765	26
[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1091	54
[Re(2,3-dap)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1092	54
[Re(2,3-dat)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1090	54
[Re{3,4-dabp}Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1092	54
[Re(ada)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1092	55
[Re( <i>p</i> -N-Ph-Fc)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1095	56
[Re( <i>p</i> -N-Ph-Fc)Br <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1113	56
[Re( <i>p</i> -N-Ph-COO-Ph-Fc)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1110	56
[Re( <i>p</i> -N-Ph <sub>2</sub> -COO-Ph-Fc)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1087	56
[Re(mps)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> )	1096	57
[Re(mps)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]	1100	58
[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1093	75
[Re{NC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PPhMe <sub>2</sub> }(DMSMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	1000/1100	37
[Re( <i>p</i> -NPhOH)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1092	79

[Re( <i>p</i> -NPhNHCH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1090	60
[Re(NPhNHCH <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1093	60
[Re(ddd)(Hddd)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> )	1119	30
[Re(ap)(Hap)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]I	1095	29
[Re(NPh)(OMe)(Hdpa) <sub>2</sub> ]	1068	39
[Re(NPh)(OEt)(dppd)]	1052	39
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(HEt <sub>2</sub> tcb)]	1090	42
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (Hmorph tcb)(PPh <sub>3</sub> )]	1090	42
[Re(NPh)(mnt) <sub>2</sub> ]AsPh <sub>4</sub>	1030	43
[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )(mnt) <sub>2</sub> ]AsPh <sub>4</sub>	1020	43
[Re(NMe)Cl <sub>2</sub> {N(OPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O, O'}(PPh <sub>3</sub> )]	1085	41
[Re(NPh)Cl(6-mebpy)(PPh <sub>3</sub> )(OEt)]PF <sub>6</sub>	1096	70
[Re(NPhCO <sub>2</sub> N(COCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1197	64
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl(OMe)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]BPh <sub>4</sub>	1100	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe <sub>2</sub> -2,6)Cl(OMe)( <sup>t</sup> BuNC) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]BPh <sub>4</sub>	1093	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ){Ph-4-Cl(O)CNNCHPh-O,N}]	1094	45
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ){Ph(O)CNNCMe <sub>2</sub> -O,N}]	1094	45
[Re(onn)Br(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Br	1094	65
[Re(NPh)(OMe)(NCS) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1077	81
[Re(NCOCF <sub>3</sub> )(OCOCF <sub>3</sub> ){N(PSPPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> }]	1050	38
[Re(NPh-PPh <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> (HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	971	28
[Re(NPh-2,6- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (dppf)]	1093	50
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dppf)]	1091	50

Analiza powyższych wyników badań uniemożliwia dokładne określenie wpływu takich czynników jak: rodzaj liganda halogenowego, rodzaj liganda PR<sub>3</sub>, a także pozostałych ligandów w sferze koordynacji, czy też typu izomerii, na położenie pasma ν(Re–N). Natomiast szczegółowe badania spektroskopowe, wsparte obliczeniami kwantowo-chemicznymi, umożliwiają określenie wpływu przedstawionych czynników i zostały one przedstawione w części eksperymentalnej pracy doktorskiej.

### 2.3.2. Absorpcyjne widma elektronowe w zakresie UV-Vis

Wzbudzenia elektronowe w zakresie światła widzialnego i bliskiego nadfioletu, dla związków koordynacyjnych metali przejściowych odpowiadają następującym przejściom elektronowym:

- pomiędzy orbitalami *d* metalu, rozszczepionymi w polu ligandów (*d-d*),
- przeniesieniu ładunku z metalu na ligand (*MLCT*),
- przeniesieniu ładunku z liganda na metal (*LMCT*),
- przeniesieniu ładunku z liganda na ligand (*LLCT*),
- w obrębie danego liganda (*IL*)

W przypadku związków koordynacyjnych metali przejściowych w centrum zainteresowania znajdują się pasma absorpcyjne odpowiadające przejściom elektronowym pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami  $d$  metalu. Dodatkowo, analizując właściwości spektroskopowe związków koordynacyjnych z ligandami imidowymi, należy zwrócić uwagę także na pasma pochodzące od przejść elektronowych z liganda imidowego na metal.

Jednakże, im bardziej skomplikowane układy, zawierające w swych cząsteczkach kilka ligandów różnego typu, tym trudniejsza staje się interpretacja widm elektronowych. Doświadczalne rozróżnienie poszczególnych pasm, szczególnie odpowiadających przejściom w polu ligandów, niejednokrotnie jest niejednoznaczna, z uwagi na częste maskowanie ich przez bardziej intensywne przejścia związane z przeniesieniem ładunku. Z tego też względu wzrasta zainteresowanie metodami teoretycznymi, umożliwiającymi przewidywanie danych spektroskopowych nawet dużych cząsteczek związków koordynacyjnych. Z punktu widzenia chemii koordynacyjnej najkorzystniejsze wydaje się stosowanie metod obliczeniowych opartych na teorii funkcjonałów gęstości (*Density Functional Theory – DFT*) oraz teorii funkcjonałów gęstości zależnych od czasu (*Time Dependent Density Functional Theory – TD-DFT*), z uwagi na dużą zgodność wyników teoretycznych z eksperymentalnymi, a także fakt iż są mniej czasochłonne niż inne metody chemii teoretycznej.

Do tej pory jednak badania spektroskopowe imidozwiązków  $\text{renu(V)}$  nie były prowadzone w połączeniu z obliczeniami kwantowo-chemicznymi. Uniemożliwiło to tym samym dyskusję właściwości spektroskopowych związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  tego typu, w oparciu o diagramy orbitali cząsteczkowych, uwzględniające dokładny charakter najwyższych zajętych (HOMO) i najniższych niezajętych (LUMO) orbitali cząsteczkowych. Dyskusja taka przeprowadzona została w części eksperymentalnej prezentowanej pracy doktorskiej.

W literaturze można znaleźć dane dotyczące widm elektronowych dla 43 związków  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym, które zebrane są w tabeli 2.5. Zgodnie z analizą zebranych danych zauważyć można, iż w zakresie widzialnym w widmach tych występuje jedno, dwa lub trzy pasma, odpowiadające przejściom pomiędzy orbitalami  $d$  metalu rozszczepionymi w polu ligandów. Pozostałe pasma, znajdujące się w bliskim nadfiolecie odpowiadają przejściom związanym z przeniesieniem ładunku *MLCT*, *LMCT*, *LLCT* oraz przejściom wewnątrz ligandów.



**Tabela 2.5.** Parametry spektroskopowe UV-Vis dla imidozwiązków renu(V).

Związek renu(V)	Rozpuszczalnik	UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ) ( $10^{-3} \epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Lit.
[Re( <i>p</i> -NPhNH <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> CN	482 (3290), 372 (1790), 325 (2880), 266 (14800)	54
[Re(2,3-dap)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> CN	500 (3810), 384 (10030), 266 (27160)	54
[Re(2,3-dat)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> CN	473 (6920), 344 (6810), 268 (32640)	54
[Re{3,4-dabp)Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>3</sub> CN	474 (8370), 321 (20700), 268 (36680)	54
[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-Fc)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	577 (5695), 388 (22483)	56
[ReBr <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-Fc)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	589 (4593), 394 (14201)	56
[ReCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -N-Ph-COO-Ph-Fc)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	462 (192)	56
[Re(mps)Cl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](ReO <sub>4</sub> )	DMF	489 (800), 376 (3300), 327 (7300)	57
[Re(map)(Hmap)I(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I]	CH <sub>3</sub> CN	620 (5300), 512 (9300), 406 (18 800)	31
[Re(NPhOMe)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	735 (1500), 540 (7500), 325 (13200)	67
[Re(NPhMe)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	735 (1500), 540 (7500), 330 (13400)	67
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	735 (1500), 540 (7500), 325 (13300)	67
[Re(NPhCl)Cl <sub>3</sub> (py-CHN-PhNH <sub>2</sub> )]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	735 (1500), 540 (7600), 325 (13200)	67
[Re(NPh)(OMe)(Hdpa) <sub>2</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	424 (9400), 343 (13100)	39
[Re(NPh)Cl(Hdpa) <sub>2</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	468 (11100), 433 (11800), 330 (16800)	39
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> dpa)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	791 (100), 315 (11700)	39
[Re(NPh)Cl(Hdpa)(H <sub>2</sub> dpa)][ClO <sub>4</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	585 (4300), 473 (5500), 436 (6000), 333 (13100)	39
[Re(NPh)(OEt)(dppd)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	493 (7100), 428 (8700), 374 (11000), 274 (35400)	39
[Re(NPh)Cl(Hdppd)]Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	501 (4500), 464 (sh), 313 (sh)	39
[Re(NPh)(bpy) <sub>2</sub> (OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	525 (424), 421 (3467), 364 (9535), 316 (23114), 221 (43339)	68
[Re(NPh)(Cl)(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	540 (160), 476 (2584), 339 (12488), 254 (50330), 236 (64516)	68
[Re(NPh)(dmbipy) <sub>2</sub> (OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	514 (775), 414 (3422), 364 (6715), 312 (14798), 287 (18 270), 271 (19208), 234 (39400), 203 (59191)	63
[Re(NPh)(bipy) <sub>2</sub> (OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	525 (424), 421 (3467), 364 (9535), 316 (23114), 221 (43339)	63
[Re(NPh)Cl <sub>2</sub> (terpy)]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	845 (421), 496 (2335), 455 (2464), 347 (18613), 283 (26118), 274 (27619), 236 (30020)	63
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (bipy)]	CH <sub>3</sub> CN	763 (468), 524 (4397), 298 (16261), 228 (19750)	63
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> (dmbipy)]	CH <sub>3</sub> CN	777 (336), 517 (5034), 298 (22907), 230 (38857)	63
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	562 (230), 476 (3000), 362 (18000), 254 (60000), 224 (81000)	69
[Re(NPh)Cl(6-mebpy)(PPh <sub>3</sub> )(OEt)]PF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	530 (245), 421 (1122), 313 (12302), 291 (16982), 272 (19498)	70
[Re(NPhCO <sub>2</sub> N(COCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	336 (14030), 298 (16400), 234, 266	64
[Re(NPh)(OH)(dppbe) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	500 (284), 417 (2128), 350 (6870), 288 (23578), 210 (49463)	72
[Re(NPh)Cl(dppe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	550 (160), 476 (2584), 369 (11425), 339 (12488), 254 (50330)	72
[Re(NPh)Cl(dppee) <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	542 (349), 472 (1570), 364 (15698), 340 (16861), 272 (33430)	72
[Re(N <sup>i</sup> Bu)(ox)(tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	742 (16), 657 (26), 563 (44), 347 (137)	49
[Re(N <sup>i</sup> Bu)(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tacnonane)]ClO <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	636 (32), 544 (37), 266 (342)	49
[ReBr(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (onn)]Br	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	545 (885), 464 (4490), 443 (4260)	65

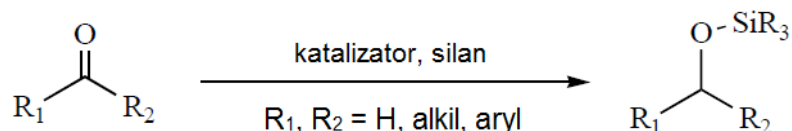
[Re(o-bpy)(NPh)(OEt)](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	609 (338), 530 (524), 425 (3311), 368 (8709), 324 (25703)	74
[ReCl <sub>2</sub> (NPh-PPh <sub>2</sub> )(HNPh-PPh <sub>2</sub> )]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	410 (8000), 330 (14300), 270 (sh)	28
[Re(NPh)Cl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -MePhN=CHpy)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	740 (1530), 540 (7310), 315 (10500)	47
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -MePhN=CHpy)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	740 (1460), 540 (7180), 325 (13285)	47
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> ( <i>p</i> -ClPhN=CHpy)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	740 (1150), 545 (6125), 330 (10210)	47
[Re( <i>p</i> -NPh)Cl <sub>3</sub> (2-{ <i>p</i> -ClPhN=N}py)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	660 (2540), 500 (7960), 335 (10425)	46
[Re( <i>p</i> -NPhMe)Cl <sub>3</sub> (2-{ <i>p</i> -ClPhN=N}py)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	660 (2700); 500 (8090); 340 (14700)	46
[Re( <i>p</i> -NPhCl)Cl <sub>3</sub> (2-{ <i>p</i> -ClPhN=N}py)]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	660 (2700), 510 (8100), 340 (15680)	46

---

## 2.4. Własności katalityczne

Związki koordynacyjne  $\text{renu(V)}$  od wielu już lat cieszą się ogromnym zainteresowaniem z punktu widzenia ich zdolności katalitycznych. Jednak tego typu badania jak dotąd skupiały się głównie na okso, rzadziej na nitrydozwiązkach koordynacyjnych. Z kolei aktywność katalityczna imidozwiązków  $\text{renu(V)}$  została zbadana i opisana jedynie w aspekcie dwóch typów reakcji: hydrosilylacji aldehydów i ketonów oraz utleniania etanolu.

Poszukiwaniem aktywnych katalizatorów reakcji hydrosilylacji od kilku lat zajmuje się grupa badawcza profesora Mahdiego M. Abu-Omara [82, 83]. Zainteresowanie reakcją hydrosilylacji wynika głównie z faktu, iż stanowi ona atrakcyjną alternatywę dla reakcji uwodornienia, ponieważ umożliwia otrzymanie na drodze jednoetapowej reakcji alkoholi zabezpieczonych sililem:



Aktywność katalityczna następujących imidowych związków  $\text{renu(V)}$ :  $[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{NMes})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{Re}(\text{NMes})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_2\text{Mes})]$  została zbadana pod względem reakcji utleniania aldehydu benzoowego przy użyciu  $\text{Et}_3\text{SiH}$ . W Tabeli 2.6. przedstawiono stopień przekształcenia, czas trwania oraz wydajność reakcji hydrosilylacji katalizowanej przez imidozwiązki  $\text{renu(V)}$ .

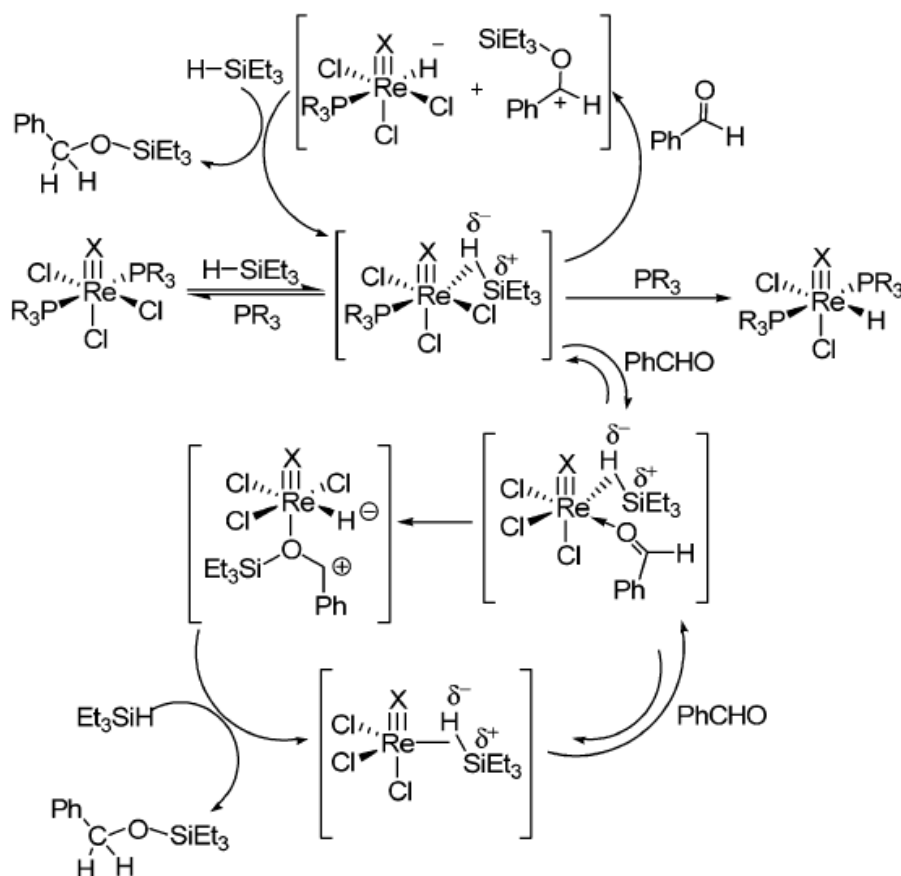
**Tabela 2.6.** Parametry reakcji hydrosilylacji katalizowanej przez imidozwiązki  $\text{renu(V)}$ .

Katalizator	Czas reakcji [h]	Stopień przekształcenia [%]	Wydajność reakcji [%]
$[\text{Re}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	17	99	100
$[\text{Re}(\text{NMes})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	24	99	100
$[\text{Re}(\text{NMes})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)(\text{NH}_2\text{Mes})]$	10	99	100

Reakcja prowadzona była w temperaturze pokojowej i monitorowana za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego  $^1\text{H}$  NMR. Wydajność reakcji odpowiada ilości powstałego eteru silylowego.

Badania nad mechanizmem reakcji hydrosilylacji, wykluczwszy aktywację silanu poprzedzającą cykladdycję [2+2] do wiązania  $\text{Re}\equiv\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NAr}, \text{N}$ ) oraz addycję utleniającą

silanu do renu, opisując reakcję tego typu jako heterolityczne rozszczepienie adduktu  $\eta^2$  silanu poprzez wiązanie  $\sigma$  (Schemat 2.1.).



**Schemat 2.1.** Mechanizm aktywacji silanu poprzez heterolityczne rozszczepienie, z użyciem katalizatora  $\text{Re}\equiv\text{X}$ .

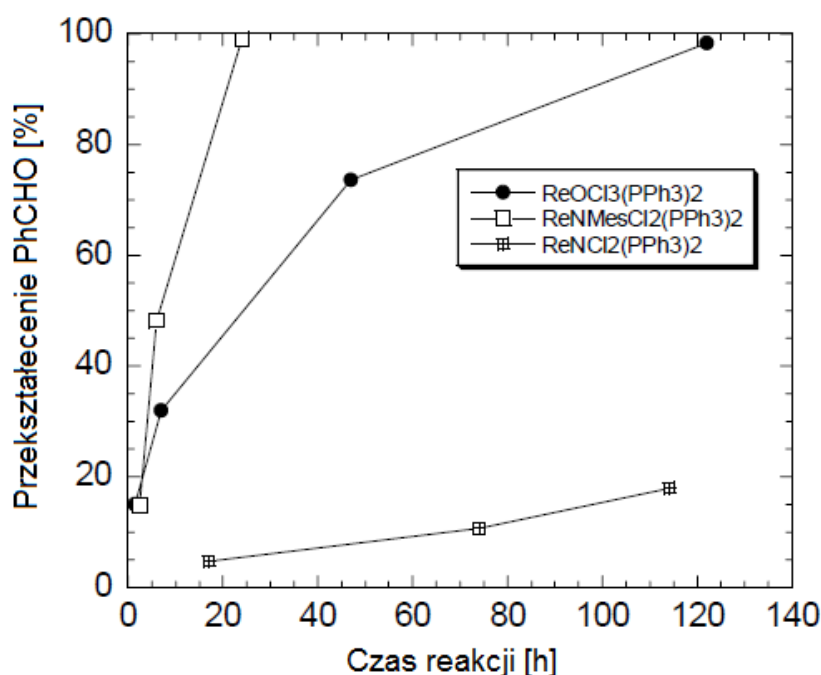
Najistotniejszym etapem reakcji, determinującym jej szybkość, jest podstawienie liganda fosfinowego przez silan. Poprzez koordynację w pozycję *cis* do wielokrotnego wiązania  $\text{Re}\equiv\text{X}$ , silan znajduje się w tej samej płaszczyźnie co zajęty orbital  $d_{xy}$  renu, zwiększając tym samym siłę zwrotnego wiązania  $\pi$  z orbitalu  $d_{xy}$  renu na  $\sigma^*$  wiązanie  $\text{Si-H}$ . Następnym etapem jest heterolityczne rozszczepienie  $\sigma$ -adduktu renu i silanu na jeden z trzech możliwych sposobów:

- poprzez przeniesienie kationu trietylosililu ( $\text{Et}_3\text{Si}^+$ ) do liganda chlorkowego lub alkoholowego dając tym samym wodorek renu(V), będący produktem ubocznym nieaktywnym w stosunku do aldehydu,
- poprzez przeniesienie kationu trietylosililu ( $\text{Et}_3\text{Si}^+$ ) do substratu ( $\text{PhCHO}$ ) połączone z rekombinacją aktywowanego aldehydu i wodorku renu. Ten sposób przypomina mechanizm katalicznego jonowego uwodornienia, opracowany przez Bullocka, w którym to wodorki metali zachowując się jak donory  $\text{H}^-$  aktywują związki karbonylowe. Redukcja aldehydów

może zachodzić również w alternatywny sposób, w którym to związany, elektrofilowy atom krzemu kompleksu silanowego jest atakowany przez atom tlenu grupy aldehydowej, po czym następuje transfer anionu  $H^-$ ,

- poprzez koordynację cząsteczki aldehydu ( $PhCHO$ ) do atomu renu w miejsce innego liganda (najczęściej fosfiny), po czym następuje przeniesienie kationu  $Et_3Si^+$  na ligand aldehydowy, dając aktywowany eter sililowy, koordynujący do atomu metalu przez atom tlenu, który oddziałuje wewnątrzcząsteczkowo z ligandem wodorkowym. Ten sposób jest jednak mniej prawdopodobny, ponieważ wymaga zastąpienia obu ligandów fosfinowych dwoma słabo koordynującymi ligandami.

Dodatkowo, w celu porównania aktywności katalitycznej różnych związków koordynacyjnych renu(V), jako katalizatory wykorzystano zarówno imido-, jak i okso- i nitrydozwiązki. Na wykresie 2.1. przedstawione jest porównanie aktywności katalitycznej przykładowych związków, z każdej z grup.

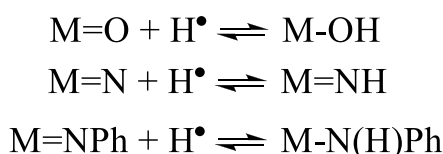


**Wykres 2.1.** Porównanie aktywności katalitycznej związków  $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ ,  $[Re(NMes)Cl_2(PPh_3)_2]$  oraz  $[ReNCl_2(PPh_3)_2]$ .

Z powyższych danych jednoznacznie wynika, iż spośród zbadanych związków najbardziej wydajnymi oraz zapewniającymi najszybszy przebieg reakcji katalizatorami są imidozwiązki.

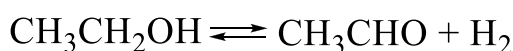
Aktywność katalityczna imidozwiązków renu(V) została zbadana również względem reakcji utleniania etanolu [84]. Utlenianie niewielkich cząsteczek za pomocą związków

koordynacyjnych metali przejściowych zawierających w swej strukturze ligandy połączone z atomem metalu wiązaniem wielokrotnym, jest bardzo użyteczne z punktu widzenia wielu procesów chemicznych. Takie pary ligandów jak: okso/hydrokso, nitrydo/amido czy fenyloimido/fenyloamido różniące się jedynie obecnością protonu, mogą z łatwością być wzajemnie przekształcane przez dodanie atomu wodoru do substratu organicznego, przy jednoczesnej zmianie stopnia utlenienia metalu.



Dodatkowo, wyjątkową atrakcyjność tych układów zapewnia fakt, iż po wprowadzeniu do nich atomu wodoru, zredukowaną formę metalu można w łatwy sposób utlenić za pomocą utleniaczy takich jak tlen cząsteczkowy, zamykając tym samym cykl katalityczny.

Badaną pod kątem aktywności katalitycznej imidozwiązków renu(V) reakcją była reakcja utleniania etanolu do acetonu:



Jako produkt uboczny reakcji powstała także niewielka ilość acetalu: 1,1-dietoksyetanu.

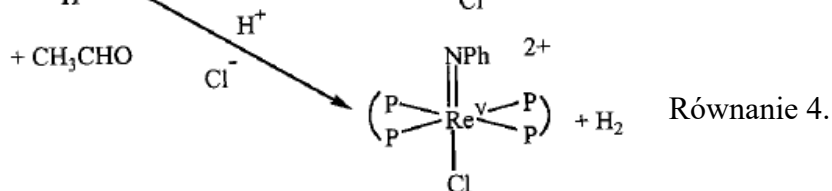
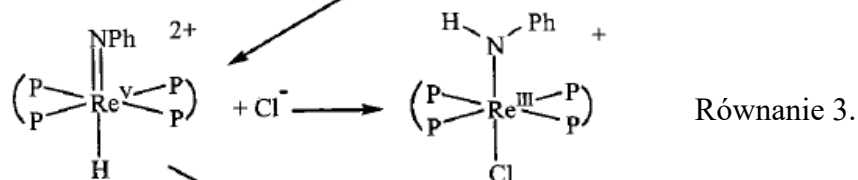
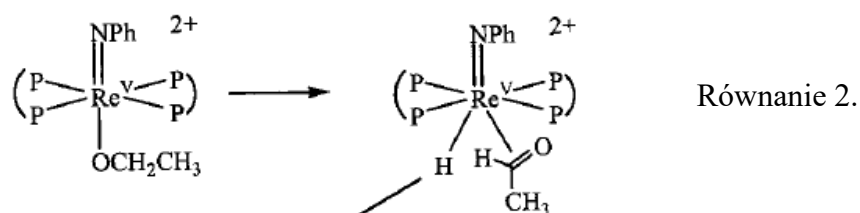
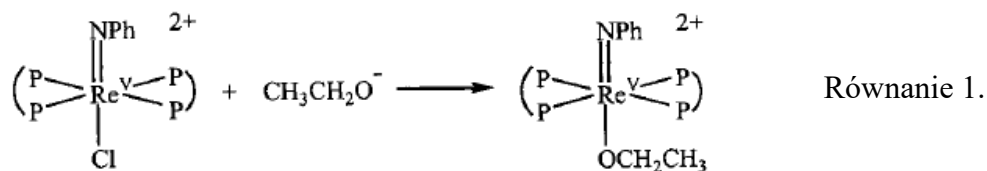
Jako potencjalne katalizatory tego typu reakcji zbadane zostały następujące układy:  $[\text{Re}(p\text{-NPhX})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/\text{dppe}$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NPhX})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NPhX})\text{Cl}_3(\text{dppe})]/\text{dppe}$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NPhX})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]/\text{dmpe}$  (dppe = 1,2-bis(difenylofosfino)etan; X = H, Cl). Wyniki badań aktywności katalitycznej przedstawione jako liczba moli aldehydu octowego oraz acetalu w przeliczeniu na liczbę moli prekursora renowego (Turnover Number = TON), zebrane są w tabeli 2.7.

**Tabela 2.7.** Wyniki reakcji utleniania etanolu katalizowanej przez imidozwiązki renu(V).

Katalizator	TON
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] + 8\text{dppe}$	29
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] + 8\text{dppe} + \text{nadmiar H}_2$	16
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] + \text{dppe}$	<1
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$	0
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{dppe})] + 8\text{dppe}$	21
$[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2] + 8\text{dmpe}$	0

Zgodnie z wynikami badań, do aktywności katalitycznej układu niezbędna jest obecność zarówno imidozwiązku  $[\text{Re}(p\text{-NPhCl})\text{Cl}_3(\text{dppe})]$ , powstałego w wyniku reakcji związku wyjściowego i dppe, jak i nadmiaru liganda dppe. Sam związek koordynacyjny  $[\text{Re}(p\text{-$

NPhCl)Cl<sub>3</sub>(dppe)], mieszanina prekursora i liganda w stosunku 1:1, jak i zastosowanie innego acz podobnego liganda dmpe = 1,2-bis(dimetylofosfino)etanu nie doprowadziły do otrzymania produktów utlenienia lub otrzymano je z bardzo małą wydajnością. Ponadto badania wykazały specyficzność powyższej reakcji względem etanolu oraz obecności wody.



**Rys. 2.4.** Proponowany mechanizm reakcji utleniania etanolu katalizowanej przez imidozwiązki renu(V).

Proponowany mechanizm tej reakcji przedstawiony jest na rysunku 2.4. W pierwszym etapie etanolan koordynuje do atomu renu, po czym ulega β-eliminacji dając skoordynowane jednocześnie aldehyd octowy i wodorek (Równanie 1., Równanie 2.). Następnie zajść mogą dwie alternatywne reakcje: oderwanie aldehydu oraz przeniesienie atomu wodoru na ligand imidowy, dające nieaktywny katalitycznie produkt amidowy (Równanie 3.), bądź protonowanie wodorkowego związku koordynacyjnego renu prowadzące do powstania wodoru cząsteczkowego oraz wyjściowego imidozwiązku, zamykając tym samym cykl katalityczny (Równanie 4.).

### 3. Związki koordynacyjne renu(V) z ligandami okso i imido

#### 3.1. Ligand okso a ligand imido

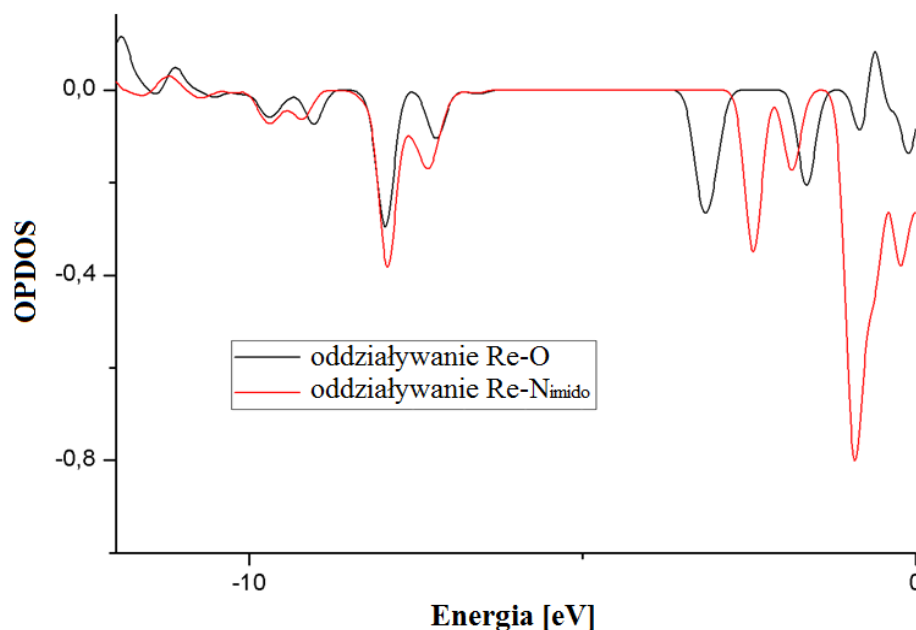
Ligand imidowy i ligand okso są izoelektronowe względem siebie. Oba ligandy, dzięki swoim właściwościom  $\sigma/\pi$ -donorowym stabilizują wysokie stopnie utlenienia renu i łączą się z nim poprzez stosunkowo krótkie (1,64 – 1,76 Å dla liganda okso i 1,67 – 1,74 Å dla liganda imidowego) wiązanie, w teorii orbitali molekularnych rozpatrywane jako suma dwóch oddziaływań:  $\sigma$  i  $\pi$ . Analogicznie, jak w przypadku liganda imidowego, zakładając że ugrupowanie Re=O leży wzdłuż osi  $z$ , wiązanie  $\sigma$  Re-O jest utworzone za pośrednictwem orbitali  $s+d_z^2$  metalu i  $s+p_z$  atomu tlenu, natomiast dwa wiązania  $\pi$  powstają w wyniku nakładania się zapełnionych orbitali  $p_x$  i  $p_y$  liganda z pustymi orbitalami  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  metalu.

Oba ligandy wykazują także podobne właściwości wiążące, koordynując do centrum metalicznego zarówno na sposób terminalny, jak i na sposób mostkowy, łącząc dwa lub więcej atomów metali. W tym aspekcie niezwykle istotna jest odmienna budowa obu ligandów. Sama obecność części alifatycznej bądź aromatycznej liganda imidowego, pozwala na kątową koordynację terminalną, co jest niemożliwe w przypadku liganda okso. Dobór odpowiednich atomów lub grup atomów, tworzących ligand imidowy, umożliwia modyfikację krotności wiązania imidowego, a także kąta Re-N-R tworzonego z atomem metalu. To z kolei, ingerując w rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce, wpływa na jej budowę i możliwość wprowadzenia odpowiednich ligandów i grup funkcyjnych.

Różnice pomiędzy obydwojema ligandami najłatwiej dostrzec można porównując strukturę elektronową pozornie analogicznych prekursorów  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), wykorzystywanych w syntezie obu typów połączeń. Obliczenia kwantowo-mechaniczne, oparte na gęstości stanów pozwalają na uwzględnienie zdolności  $\pi$ -donorowych i  $\pi$ -akceptorowych ligandów okso i imido. Według diagramu częściowego nakładania się gęstości stanów (OPDOS), przedstawionego na rys. 3.1., cząsteczka  $p$ -toluidyny wykazuje znacznie większe zdolności  $\pi$ -akceptorowe niż atom tlenu, co nie jest niczym dziwnym biorąc pod uwagę obecność pierścienia fenylowego mogącego przyjąć znacznie większy ładunek niż atom tlenu. To z kolei może mieć wpływ na różnice w oddziaływaniu atomu centralnego (renu) z ligandami N,N i N,O-donorowymi prowadząc do innych układów niż w przypadku oksozwiązków. Na przedstawionym na rysunku 3.1. diagramie można też zauważyć, że oddziaływanie ren-tlen w oksozwiązkach jest silniejsze niż



ren-azot w związkach z ligandem imidowym, co jest w zgodności z eksperymentalnymi długościami wiązań Re-O i Re-N dla  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ .

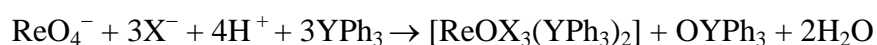


**Rys. 3.1.** Diagram OPDOS oddziaływania liganda okso i imido.

### 3.2. Metody otrzymywania związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem okso

Oksozwiązki renu(V) są otrzymywane na drodze redukcji renianu(VII) w obecności ligandów o silnie kwasowym charakterze lub też znacznie częściej poprzez podstawienie ligandów w wyjściowych związkach typu  $[\text{ReOX}_3(\text{YPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{P}, \text{As}$ ),  $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$  lub  $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$ . Można otrzymać je także przez reakcję  $\text{ReCl}_5$  z  $\text{SO}_2$  lub  $\text{As}_2\text{O}_3$ , w której powstaje  $\text{ReOCl}_4$  [61], bądź utlenianie związków koordynacyjnych  $\text{Re}(\text{III})$  i  $\text{Re}(\text{IV})$ .

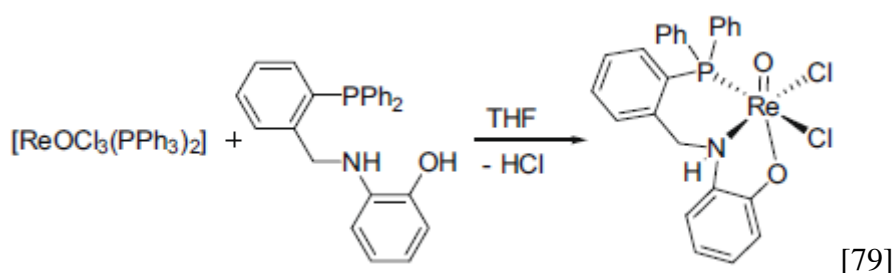
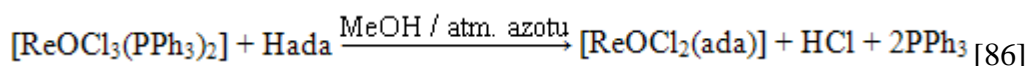
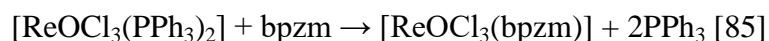
Zgodnie z danymi literaturowymi najczęściej wykorzystywanymi prekursorami w syntezie oksozwiązków, zarówno na +5 jak i na +3, +4 i +7 stopniach utlenienia, są monooksozwiązki o wzorze ogólnym  $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ , gdzie  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ , a  $\text{E} = \text{As}, \text{P}$ . Otrzymuje się je w reakcji redukcji kwasu renowego(VII) za pomocą  $\text{PPh}_3$  lub  $\text{AsPh}_3$  w lodowatym kwasie octowym i w obecności stężonego kwasu solnego lub bromowodorowego.



Poprzez gotowanie z etanolem lub metanolem związki typu  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  można przeprowadzić w bardziej reaktywne pochodne  $[\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$  zawierające jon etokso/metokso w położeniu *trans* do liganda okso, również znajdujące szerokie zastosowania

w syntezie oksopółczeń. Oba prekursory stanowią materiał wyjściowy w syntezach przeważającej liczby związków koordynacyjnych renu, na drodze podstawienia jednodonorowych ligandów wyjściowego oksozwiązku renu(V).

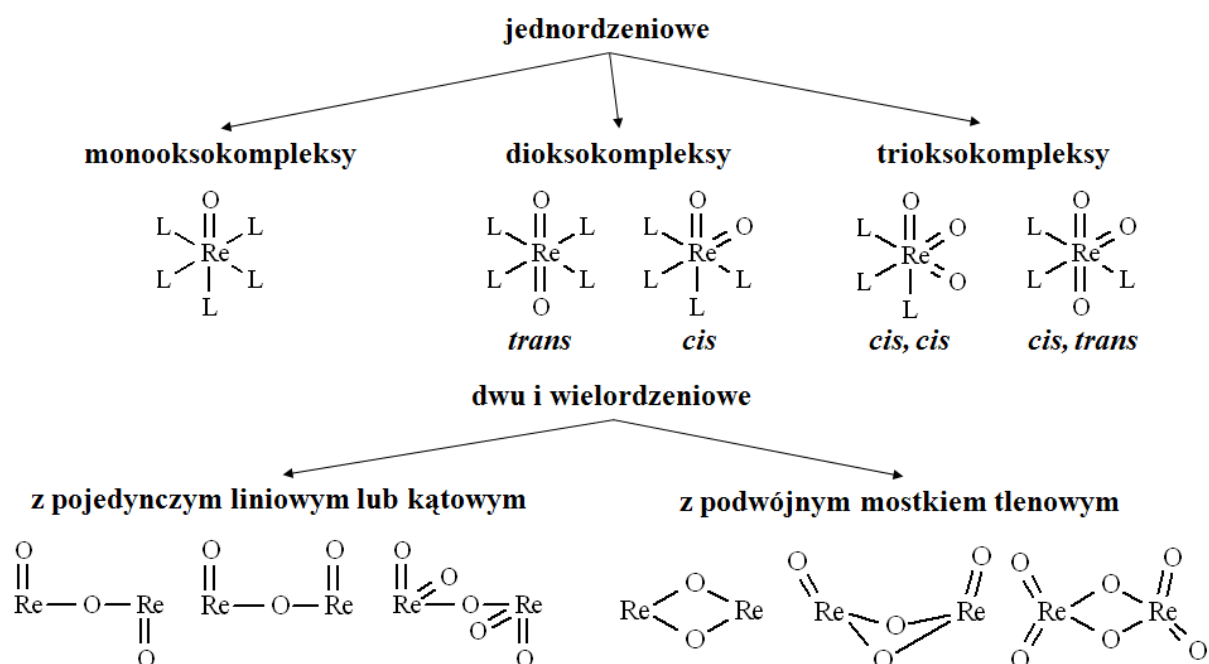
Jednym ze sposobów jest zastąpienie cząsteczek trifenylofosfiny lub trifenyloarsyny cząsteczkami  $\text{PR}_3$ ,  $\text{PR}_2\text{Ph}$  oraz  $\text{PRPh}_2$  ( $\text{R}$  = podstawnik alkilowy). Równie łatwo z  $[\text{ReOX}_3(\text{YPh}_3)_2]$  i  $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$  reagują dwukleszczowe N,N-donorowe ligandy (N-N) oraz zasady Schiffa ( $\text{LH}_2$ ) dając odpowiednio  $[\text{ReOCl}_3(\text{N-N})]$  i  $[\text{ReOCl}_2\text{L}]$ , np.



W przypadku syntezy związków koordynacyjnych z ligandami N,O-donorowymi jako związki wyjściowe stosuje się zasadniczo trzy typy połączeń koordynacyjnych  $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ,  $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$  i  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) [87–90]. Z uwagi na kryterium ekonomiczne najbardziej korzystne jest zastosowanie związków  $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ; koszty syntezy i oczyszczania dwóch pozostałych są zbyt wysokie. Jednakże z uwagi na znaczne różnice w strukturze cząsteczkowej tych związków bardzo często wykorzystuje się wszystkie trzy do zbadania reaktywności wobec ligandów N,O-donorowych, otrzymując związki typu  $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$  oraz  $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

### 3.3. Charakterystyka strukturalna i spektroskopowa oksozwiązków renu(V)

Oksozwiązki renu(V) dzieli się na jednordzeniowe, a wśród nich wyróżniamy mono-, di- i trioksozwiązki oraz dwu- i wielordzeniowe, z pojedynczym liniowym lub kątowym mostkiem tlenowym, bądź z podwójnym mostkiem tlenowym, co schematycznie przedstawiono poniżej.



Atom centralny w tych związkach niemal zawsze znajduje się w pseudooktaedrycznym otoczeniu koordynacyjnym lecz może być także pięciokoordynacyjny jak w  $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{ReOX}_2(\text{PPh}_3)_2]^+$  i  $[\text{ReOX}_4]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  i  $\text{I}$ ), lub siedmiokoordynacyjny jak to ma miejsce w związkach z ligandami trójkleszczowymi, np.  $[\text{ReOCl}_3(\text{tas})]$  i  $[\text{ReOCl}_3(\text{tdpme})]$ . Pięciokoordynacyjne związki są niewysyczone koordynacyjnie i łatwo można przeprowadzić je w związki o liczbie koordynacji równej sześć. Siedmiokoordynacyjny  $[\text{ReOCl}_3(\text{tdpme})]$  łatwo ulega przekształceniu w sześciokoordynacyjny izomer, w którym tdpme jest skoordynowany w sposób dwukleszczowy.

Badania spektroskopowe oksozwiązków renu(V) najczęściej ograniczane są do spektroskopii w zakresie podczerwieni (IR) oraz światła widzialnego i bliskiego nadfioletu (UV-Vis). Spektroskopia w podczerwieni oksozwiązków metali przejściowych dostarcza wielu cennych informacji na temat struktury i charakteru wiązania metal-ligand okso. Jon  $\text{O}^{2-}$ , jest prostym  $\sigma/\pi$ -donorowym ligandem anionowym, mogącym tworzyć z atomem metalu wiązanie o krotności od 1 do 3. To w jakim zakresie leżą pasma odpowiadające drganiom rozciągającym metal-ligand okso zależy od takich czynników jak: struktura elektronowa metalu, energia jego elektronów  $d$  oraz efektywność nakładania się pustych orbitali  $d$  metalu przejściowego z zapełnionymi orbitalami  $2p$  atomu tlenu liganda okso. Co istotne, z położenia pasma  $\nu(\text{ReO})$  można wnioskować o budowie elektronowej wiązania. Wraz ze wzrostem rzędu wiązania ren-tlen z pojedynczego do potrójnego, rośnie też częstość drgań

rozciągających tego wiązania. W tabeli 3.1. przedstawione są zakresy występowania pasm drgań rozciągających ren-tlen terminalny.

**Tabela 3.1.** Częstości charakterystyczne drgań wiązania ren–ligand okso [ $\text{cm}^{-1}$ ].

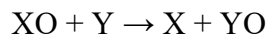
Drganie	$\nu(\text{Re}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{Re}=\text{O})$	$\nu(\text{Re}-\text{O})$
Położenie pasma	955-993	775-825	565-571

Z kolei liczba pasm  $\nu(\text{ReO})$  oraz ich intensywność dostarczają informacji o strukturze związku koordynacyjnego, a dokładniej o liczbie ligandów okso, ich wzajemnym położeniu oraz symetrii związku koordynacyjnego. Stąd, w widmach w podczerwieni monooksowiazków renu(V) spotyka się jedno intensywne drganie  $\nu(\text{ReO})$ , podczas gdy w widmach dioksozwiązków, dla izomerów *cis* występują dwa drgania rozciągające, symetryczne  $\nu_s(\text{ReO}_2)$  i asymetryczne  $\nu_{as}(\text{ReO}_2)$ , natomiast dla izomerów *trans* tylko jedno aktywne drganie  $\nu_{as}(\text{ReO}_2)$ . Z kolei, w widmach trioksozwiązków w zależności od symetrii cząsteczki spotyka się dwa (dla symetrii  $C_{3v}$ ) lub trzy (dla symetrii  $C_{2v}$ ) drgania rozciągające, natomiast w tetraoksozwiązkach dla izomeru *cis* o symetrii  $C_{3v}$  oczekuje się czterech drgań, podczas gdy dla izomeru *trans* o symetrii  $D_{4h}$  tylko jednego drgania rozciągającego ren-ligand okso.

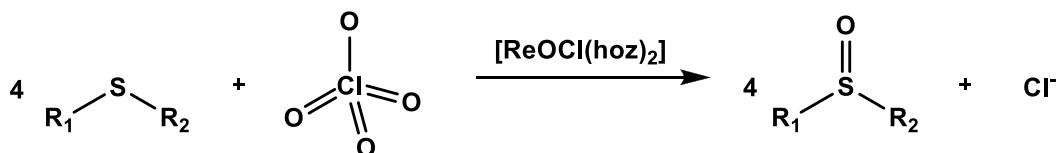
Spektroskopia elektronowa oksozwiązków renu(V), podobnie jak w przypadku związków z ligandem midowym, skupia się głównie na badaniu przejść elektronowych w zakresie światła widzialnego, które odpowiadają w głównej mierze przejściom pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami *d* atomu renu. W widmach związków tego typu najczęściej spotyka się jedno, dwa lub trzy pasma o tym charakterze. Obszar odpowiadający bliskiemu nadfioletowi zdominowany jest przez przejścia z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand, liganda na metal, bądź z liganda na ligand oraz przejścia w obrębie danego liganda. Spośród przejść elektronowych tego typu, szczególną uwagę warto poświęcić przejściom elektronowym z liganda okso na atom metalu. Jednakże, również i w tym przypadku, szczegółowa interpretacja przejść elektronowych dla bardziej skomplikowanych oksozwiązków renu(V) nie jest łatwa. Dane pasmo w widmie absorpcyjnym nieraz odpowiada kilku przejściom elektronowym, a wyodrębnienie ich metodami eksperymentalnymi jest niemożliwe. W związku z tym bardzo użyteczne stają się metody obliczeniowe, pozwalające, przy wykorzystaniu diagramu orbitali cząsteczkowych, na dokładne i jednoznaczne określenie charakteru przejść elektronowych, odpowiadających danemu pasmu w widmie.

### 3.4. Własności katalityczne związków z ligandem okso

Oksozwiązki renu(V) stanowią niezmiernie ważną grupę połączeń tego metalu ze względu na możliwość stosowania ich w katalizie chemicznej. Są efektywnymi katalizatorami reakcji przeniesienia atomu tlenu, przebiegającej według równania:



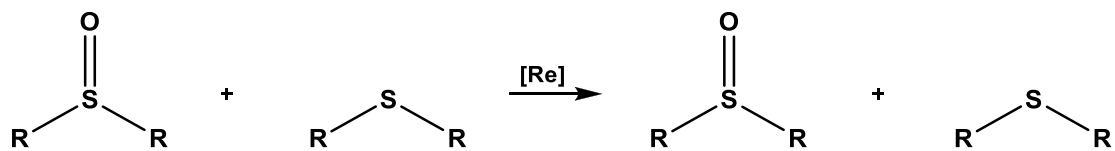
gdzie Y = akceptor tlenu (organiczne tioetery i fosfiny), XO = donor tlenu (N-tlenki pirydyny PyO, t-BuOOH i nieorganiczne oksoaniony). Szczegółowe badania zostały przeprowadzone dla reakcji przeniesienia atomu tlenu z udziałem jonów chloranowych(VII) jako donora i siarczków dialkilowych jako akceptorów tlenu w obecności oksozwiązków renu(V) z pochodnymi oksazoliny lub tiazoliny jako katalizatora [91]:



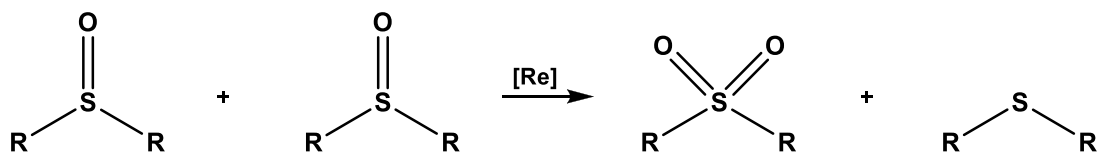
**Rys. 3.2.** Reakcja przeniesienia atomu tlenu katalizowana przez oksozwiązki renu(V).

Ponadto związki te mogą także efektywnie katalizować reakcję przeniesienia atomu tlenu z:

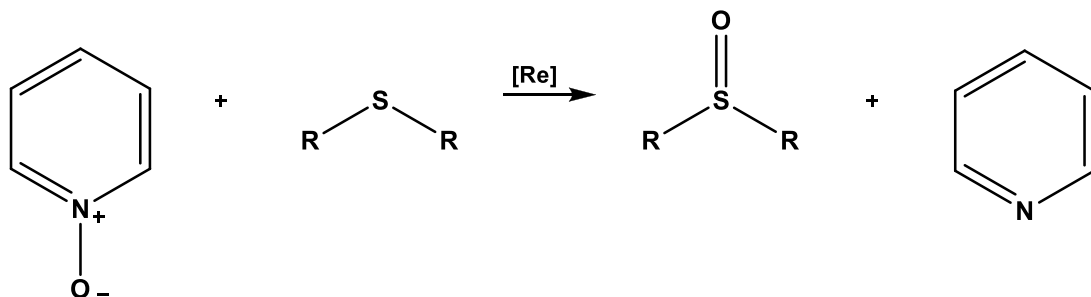
- sulfotlenku do siarczku,



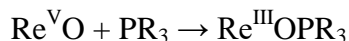
- sulfotlenku do sulfotlenku,



- N-tlenku pirydyny do siarczku.

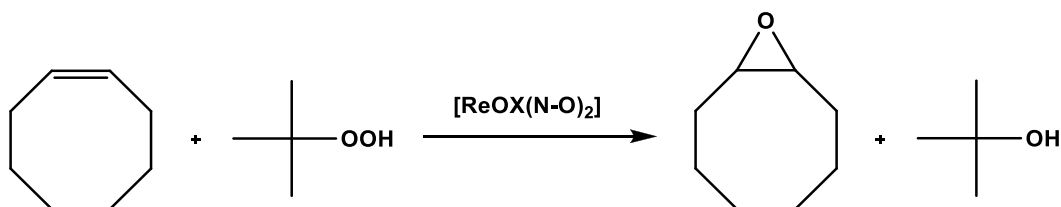


Monoksozwiązki renu(V) mogą być również donorami tlenu w reakcjach z substancjami „oksofilowymi”, to znaczy substancjami wykazującymi duże powinowactwo do tlenu, takimi jak np. trzeciorzędowe fosfiny. Obecność N-donorowych ligandów o właściwościach  $\pi$ -akceptorowych znacznie ułatwia przeniesienie tlenu.



Reakcja jest zapoczątkowana przez atak nukleofilowy  $\text{PPh}_3$  na orbital antywiązący  $\pi^*$   $\text{Re}\equiv\text{O}$ . Wynikiem tej reakcji jest dwuelektronowa redukcja metalu i koordynacja powstałego tlenku fosfiny.

Oksozwiązki renu(V) znalazły również zastosowanie jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin. W tym celu po raz pierwszy wykorzystane zostały w 2007 roku przez W. Hermanna i współpracowników [92]. Ich właściwości katalityczne testuje się najczęściej badając reakcję epoksydacji *cis*-cyklooktenu przy zastosowaniu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu (Rys. 3.3.).



**Rys. 3.3.** Reakcja epoksydacji *cis*-cyklooktenu na katalizatorach renowych  $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$  przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu.

Ten układ modelowy stosuje się bardzo często z uwagi na łatwą dostępność zarówno *cis*-cyklooktenu jak i produktów jego utlenienia, umożliwiającą monitorowanie reakcji za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

### 3.5. Podobieństwa i różnice pomiędzy imido- a oksozwiązkami renu(V)

Ciekawym aspektem badań nad imidozwiązkami renu(V) jest porównanie ich właściwości i reaktywności z analogicznymi oksozwiązkami. Chemia oksopółczeń renu(V) od wielu lat cieszy się ogromnym zainteresowaniem wielu ośrodków badawczych na całym świecie. Dzięki temu doniesienia naukowe na ten temat są bardzo obszerne i mogą stanowić interesujący punkt odniesienia względem badań nad imidozwiązkami. Dla zobrazowania jak słabo zbadaną grupą związków renu(V) są imidozwiązki wystarczy porównać liczbę oksopółczeń renu(V) opisanych w bazie CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre), których na dzień dzisiejszy jest prawie 1100, z liczbą zawartych w bazie struktur imidozwiązków renu(V), których jest zaledwie 62.

Jednakże porównanie obu typów związków należy zacząć od informacji na temat obu ligandów. Izoelektronowe ligandy okso i imido mają właściwości  $\sigma/\pi$ -donorowe, stabilizujące tym samym wysokie stopnie utlenienia metali. Oba łączą się z atomem renu poprzez stosunkowo krótkie wiązanie, rozpatrywane jako suma dwóch oddziaływań:  $\sigma$  i  $\pi$ . W obu przypadkach ponadto wiązanie, jakie tworzą z atomem renu jest najczęściej wiązaniem potrójnym. Ligand imidowy, z racji na rozbudowaną strukturę, może koordynować do atomu renu na sposób kątowy, a budowa jego części alifatycznej bądź aromatycznej, zmieniając rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce, wpływa na jej budowę i możliwość wprowadzenia odpowiednich ligandów i grup funkcyjnych.

W syntezie oksozwiązków renu(V) jako związki wyjściowe najczęściej stosuje się trzy typy połączeń:  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$  i  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4(\text{Solv})]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$ ), poddawanych reakcji podstawienia ligandów. Przy czym ze względów ekonomicznych najczęściej wykorzystywanym jest  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , stanowiący również prekursor w syntezie wielu imidopoleczeń typu  $[\text{Re}(\text{NR})\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{alkil lub aryl}$ ). Inną, choć już mniej popularną metodą syntezy oksozwiązków renu(V) jest redukcja renianu(VII) w silnie kwasowym środowisku. Z kolei w przypadku imidopoleczeń najczęstszymi metodami syntezy są: synteza z oksozwiązków renu(V), na drodze podstawienia liganda okso przez ligand imidowy, bądź synteza na drodze reakcji podstawienia ligandów w imidozwiązkach renu(V).

Także w reakcjach okso- i imidozwiązków z ligandami różnego typu, można doszukać się wielu różnic syntetycznych. Jedną z nich jest powstawanie dwóch rodzajów produktów w reakcjach zarówno okso- jak i imidozwiązków z anionowymi ligandami dwukleszczowymi ( $\text{N-O}$ ), w których ligandy halogenowe mogą znajdować się w pozycji *cis* bądź *trans* względem siebie. W przypadku oksozwiązków typu  $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) dominują związki w których jony halogenowe zajmują pozycję *cis*, natomiast konformacja *trans*-(X,X) występuje niezwykle rzadko. Związki *trans*-(X,X)- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  zostały otrzymane jedynie w kilku przypadkach, przy czym zawsze stanowiły jedynie produkt uboczny reakcji, obok głównego produktu - izomeru *cis*-(X,X) [93, 94]. Inne zależności obserwowane są w przypadku imidozwiązków  $[\text{Re}(\text{NR})\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]$ , dla których izomer *cis* nie jest już formą dominującą. W zależności od rodzaju liganda i rozpuszczalnika otrzymać można izomer *cis*, *trans*, bądź mieszaninę obu izomerów [95].

Inną różnicą jest powstawanie w reakcjach z tym samym typem ligandów ( $\text{N-O}$ ) produktów dwupodstawionych. W przypadku oksopoleczeń renu dotychczas otrzymano dość liczną grupę związków typu  $[\text{ReOY}(\text{N-O})_2]$  ( $\text{Y} = \text{halogen}, \text{OMe}, \text{cząsteczka rozpuszczalnika}$ )

[96]. Związki te otrzymywane były z powodzeniem, przy zastosowaniu różnych prekursorów, zarówno jako związki obojętne jak i kationowe. W przypadku imidopoleń natomiast, jak dotąd nie otrzymano ani jednego związku typu  $[\text{Re}(\text{NR})\text{Y}(\text{N}-\text{O})_2]$ . Znanych jest jednakże 10 przykładów imidozwiązków  $\text{renu}(\text{V})$  z dwoma cząsteczkami liganda dwukleszczowego, przy czym są to ligandy N,N [39, 69], N,S [66], S,S [45] P,P [69, 72] lub P,O-donorowe [40].

Badania spektroskopowe w zakresie podczerwieni umożliwiają odróżnienie okso- od imidopoleń  $\text{renu}$ . W badaniach IR, pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym  $\text{ren-ligand okso}$  jest łatwe do wyodrębnienia i należy do najintensywniejszych pasm. Ponadto, badania w podczerwieni pozwalają na określenie krotności wiązania  $\text{ren-tlen liganda okso}$ , ilości ligandów okso w cząsteczce związku koordynacyjnego, a także rozmieszczenia ligandów w przypadku związków z większą liczbą ligandów okso. Z kolei podstawową trudnością dotyczącą badań w podczerwieni nad imidozwiązkami  $\text{renu}(\text{V})$  jest maskowanie drgań rozciągających wiązania  $\text{ren-azot liganda imidowego}$  przez drgania rozciągające  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  oraz  $\nu(\text{P}-\text{C})$ , co niejednokrotnie uniemożliwia wyodrębnienie drgania  $\text{Re--N}_{\text{imido}}$ . Ponadto, z uwagi na zbliżone częstości drgań, badania w podczerwieni uniemożliwiają rozróżnienie imidozwiązków od związków koordynacyjnych z ligandem nitrydowym, a także imidozwiązków, w których ligand imidowy koordynuje poprzez wiązanie podwójne od tych, w których koordynuje poprzez wiązanie potrójne do atomu  $\text{renu}$ .

Badania spektroskopowe w zakresie światła widzialnego i bliskiego nadfioletu dla obu typów związków są podobne. W obu przypadkach najwięcej uwagi poświęca się przejściom elektronowym pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami  $d$   $\text{renu}$ , występującym w zakresie światła widzialnego, oraz przejściom z liganda odpowiednio okso lub imido na atom  $\text{renu}$ . Zakres bliskiego nadfioletu zdominowany jest przez przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku typu  $MLCT$ ,  $LMCT$ ,  $LLCT$  oraz  $IL$ , o różnej intensywności.

Zarówno okso- jak i imidozwiązki  $\text{renu}(\text{V})$  wykazują aktywność katalityczną. Badania wykazały, iż związki z ligandem okso są doskonałymi katalizatorami przede wszystkim reakcji przeniesienia atomu tlenu (OAT) z jonów chloranowych(VII) do siarczków, sulfotlenków do siarczków, sulfotlenków do sulfotlenków, N-tlenku pirydyny do siarczków, reakcji epoksydacji olefin oraz reakcji redukcji. Z kolei badania aktywności katalitycznej imidowych związków  $\text{renu}(\text{V})$  wykazały, iż katalizują one reakcje hydrosililacji oraz utleniania etanolu.



# Część eksperymentalna

---

## 4. Cel i zakres pracy

Zasadniczym celem mojej pracy jest opracowanie metod syntezy związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  z ligandami imidowymi i zbadanie ich reaktywności w stosunku do ligandów kleszczowych oraz określenie wpływu tego typu ligandów na struktury cząsteczkowe i właściwości spektroskopowe tej grupy związków.

Reaktywność wyjściowego związku  $\text{renu(V)}$  ( $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ) zbadalam względem ligandów N,O-donorowych. Ligandy te podzieliłam na trzy zasadnicze grupy związane z rodzajem ugrupowania, z którego pochodzi donorowy atom tlenu:

- a) ligandy N,O-donorowe o donorowym atomie tlenu pochodzącym z grupy karboksylowej,
- b) ligandy N,O-donorowe o donorowym atomie tlenu pochodzącym z grupy fenolowej,
- c) ligandy N,O-donorowe o donorowym atomie tlenu pochodzącym z grupy hydroksylowej.

Szczegółowe cele pracy przedstawiają się następująco:

1) Otrzymanie nowych związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  w reakcji prekursora  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) względem następujących ligandów: 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu, 2-(hydroksymetylo)benzotiazolu, 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu, 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu, kwasu pirydyno-2-karboksylowego, kwasu indazolo-3-karboksylowego, kwasu pirydazyno-2-karboksylowego, kwasu chinolino-2-karboksylowego, kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego, kwasu izochinolno-1-karboksylowego.

2) Zbadanie możliwości modelowania kierunku reakcji w zależności od takich czynników jak: rodzaj liganda i rozpuszczalnika, temperatura, mieszanie, ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną, atmosfera gazu obojętnego,

3) Otrzymanie monokryształów imidowych związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  z ligandami N,O-donorowymi,

4) Wyznaczanie struktury krystalicznej i cząsteczkowej na podstawie zarejestrowanego obrazu dyfrakcyjnego przy zastosowaniu pakietu programów SHELX [97],

5) Charakterystyka spektroskopowa otrzymanych związków w zakresie IR, UV-Vis,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR i ich dyskusja w połączeniu z wynikami badań strukturalnych,

6) Wyznaczenie struktury elektronowej badanych związków przy zastosowaniu teorii funkcyjnego gęstości (DFT) i interpretacja widm elektronowych na podstawie teorii DFT i funkcyjnego gęstości zależnego od czasu (TD-DFT) [98, 99],

7) Określenie natury oddziaływań ren-azot liganda imido i wpływu ligandów na fragment Re–N w otrzymanych związkach, w oparciu o obliczone naturalne orbitale wiązania Re–N metodą Natural Bond Orbital Analysis (NBO) [100, 101]

8) Zbadanie właściwości katalitycznych otrzymanych związków koordynacyjnych renu(V).

#### 4.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
Acetonitryl	cz.d.a.	POCh
Benzen	cz.d.a.	POCh
Chloroform	cz.d.a.	POCh
Chloroform- <i>d</i>	99.96 atom % D	Aldrich
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	99.96 atom % D	Aldrich
Eter dietylowy	cz.d.a.	POCh
2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazol	97%	Aldrich
2-(hydroksymetylo)benzotiazol	97%	Aldrich
2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazol	95%	Aldrich
2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol	98%	Aldrich
2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol	97%	Aldrich
2-(2'-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazol	97%	Aldrich
Kwas indazolo-3-karboksylowy	≥97.0%	Aldrich
Kwas pirazyno-2-karboksylowy	99%	Aldrich
Kwas pirydyno-2-karboksylowy	99%	Aldrich
Kwas chinolino-2-karboksylowy	98%	Aldrich
Kwas izochinolino-1-karboksylowy	99%	Aldrich
Kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy	95%	Aldrich
Kwas solny 35-38%	cz.d.a.	POCh
Kwas octowy	99.5%	POCh
Metanol	cz.d.a.	POCh
Nadrenian amonowy	≥99%	Aldrich
Toluen	cz.d.a.	POCh
<i>p</i> -toluidyna	99%	Aldrich
Trifenylofosfina	99%	Aldrich

## 4.2. Metody otrzymywania imidowych związków koordynacyjnych $\text{renu(V)}$

### 4.2.1. Metody syntezy $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ i $[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

#### 4.2.1.1. Synteza $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ :

W wyjściowy związek  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  otrzymano zgodnie z przepisem zamieszczonym w pracy [102]. W kolbie stożkowej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono zawiesinę trifenylfosfiny (5,8 g; 22 mmole) w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $58 \text{ cm}^3$ ) i dodano roztwór  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (1 g; 3,7 mmola) w  $6 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu, odpowiednio  $\text{HCl}$  lub  $\text{HBr}$ . Natychmiast po dodaniu  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  w  $\text{HX}$  do zawiesiny  $\text{PPh}_3$  w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  powstaje zielony, w przypadku  $\text{HCl}$ , lub żółty, w przypadku  $\text{HBr}$ , roztwór, z którego po kilku minutach wytrąca się osad odpowiednio jasnozielonego  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  lub żółtego  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$ . Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 6 godzin, po czym osad odsączono i przemyto najpierw kwasem octowym ( $3 \times 20 \text{ cm}^3$ ), a następnie eterem dietylowym ( $3 \times 20 \text{ cm}^3$ ) i suszono w próżni. Związki  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  otrzymano z wydajnością odpowiednio 80 i 85%.

#### 4.2.1.2. Synteza $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ :

W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną o pojemności  $250 \text{ cm}^3$  umieszczono odpowiednio  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (2 g, 2,4 mmola) lub  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (2,3 g, 2,4 mmola) i  $p$ -toluidynę (0,38 g, 3,6 mmola) w  $100 \text{ cm}^3$  benzenu. Całość ogrzewano w atmosferze argonu przez 4 godziny. W trakcie ogrzewania mieszanina reakcyjna zmienia kolor na zielony. Otrzymany klarowny roztwór przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji w temperaturze pokojowej. Osad, otrzymany po kilku dniach, przesączono, przemyto eterem dietylowym ( $3 \times 20 \text{ cm}^3$ ) i suszono w próżni.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  otrzymano z wydajnością odpowiednio 75 i 83%.

### 4.2.2. Metody syntezy związków koordynacyjnych $\text{renu(V)}$ z ligandem imidowym z wykorzystaniem $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**4.2.2.1. Ogólna metoda syntezy  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ :** W kolbie okrągłodennej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono  $[\text{Re}(p\text{-}$

$\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,54 mmol) i związek N,O-donorowy (0,60 mmol) w 100  $\text{cm}^3$  rozpuszczalnika. Mieszaninę reakcyjną gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji.

**4.2.2.1.1. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(pyz-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (1):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym; do syntezy użyto: kwasu pirazyno-2-karboksylowego (0,07 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(\textit{p}\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100  $\text{cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad, otrzymany w wyniku powolnego odparowania acetonitrylu, przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 10,4006(4)$ ;  $b = 10,5121(4)$ ;  $c = 16,4277(6)$  Å;  $\alpha = 86,211(3)$ ;  $\beta = 81,558(3)$ ;  $\gamma = 63,957(4)$ ;  $V = 1596,22(10)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0222$ ;  $wR_2 = 0,0448$  dla 5657 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3051(w), 2153(w), 1685(vs), 1590(s), 1482(m), 1435(s), 1414(m), 1299(m), 1277(w), 1158(m), 1095(m), 1055(w), 1017(w), 859(m), 821(m), 790(m), 750(m), 737(sh), 708(sh), 694(s), 649(m), 528(s), 513(w), 499(m), 457(w), 440(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm):  $\delta = 9,33$  (s, 1H), 9,05 (d, 1H, 3,1 Hz), 8,67 (d, 1H, 29,4 Hz), 8,10 (s, 1H), 7,62–7,27 (m, 16H), 7,19 (d, 1H, 8,3 Hz), 7,09 (d, 1H, 8,4 Hz), 2,30 (d, 3H, 5,2 Hz), 2,08 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 167,5$ ; 164,9; 153,8; 147,6; 147,5; 141,9; 140,8; 134,5; 134,1; 133,8; 133,7; 131,1; 131,6; 130,8; 128,5; 128,2; 123,7; 121,6; 30,9; 22,5 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 25,50$  ppm.

UV–Vis (MeOH;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 739 (188); 585 (834); 461 (8057); 344 (20173); 324 (13168); 274 (20501); 268 (21775); 225 (51344); 204 (67104).

Analiza elementarna : C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Pre (788,65g/mol): obliczona: C 48,73%; H 3,58%; N 7,10%; wyznaczona C 48,94%; H 3,47%; N 7,34%.

**4.2.2.1.2. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(pyz-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (2):** Związek otrzymano zgodnie z przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu pirazyno-2-karboksylowego (0,07 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(\textit{p}\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu (100  $\text{cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 9,7169(5)$ ;  $b = 14,4692(9)$ ;  $c = 22,3218(12)$  Å;  $\alpha = 97,987(5)$ ;  $\beta = 90,759(5)$ ;  $\gamma = 105,589(5)$  °;  $V = 2989,4(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0492$ ;  $wR_2 = 0,1057$  dla 10568 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3433(w), 3053(w), 1684(vs), 1589(s), 1482(w), 1435(m), 1413(m), 1351(w), 1299(m), 1277(w), 1173(sh), 1158(m), 1095(m), 1056(w), 1017(w), 859(m), 821(w), 790(w), 753(m), 737(sh), 708(sh), 694(s), 649(w), 528(s), 513(w), 491(w), 457(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 9,33$  (s, 1H), 9,04 (d, 1H, 3,1 Hz), 8,10 (d, 1H, 3,1 Hz), 7,61–7,45 (m, 17H), 7,29 (d, 2H, 8,1 Hz), 2,29 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 164,9$ ; 152,4; 146,7; 146,1; 142,1; 141,2; 139,7; 134,1; 134,0; 131,6; 131,5; 130,5; 129,0; 128,9; 128,6; 123,9; 51,1; 22,3 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,61$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 748 (183); 588 (843); 459 (7510); 338 (22916); 266 (30760); 222 (158220); 211 (217739).

Analiza elementarna: C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pre (747,60g/mol): obliczona: C 48,20%; H 3,37%; N 5,62%; wyznaczona: C 48,51%; H 3,42%; N 5,49%.

**4.2.2.1.3. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(pyz-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (3):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu pirazyno-2-karboksylowego (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolne odparowanie acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 10,3301(10)$ ;  $b = 11,3982(10)$ ;  $c = 13,2930(10)$  Å;  $\alpha = 92,707(6)$ ;  $\beta = 104,825(8)$ ;  $\gamma = 104,406(8)$  °;  $V = 1455,2(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0545$ ;  $wR_2 = 0,1541$  dla 5134 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3055(w), 1689(vs), 1589(s), 1482(w), 1434(m), 1413(m), 1344(w), 1303(m), 1172(m), 1153(m), 1098(w), 1054(w), 860(m), 823(w), 740(m), 692(s), 649(m), 529(s), 512(m), 487(m), 463(w), 439(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 9,33$ (s, 1H), 9,05(dd, 1H, 6,1Hz, 3,2Hz), 8,17 – 8,10(m, 1H), 7,66 – 7,45(m, 17H), 7,30(d, 2H, 8,1Hz), 2,31(s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 167,5$ ; 153,7; 150,3; 147,1; 142,2; 142,9; 134,6; 131,7; 131,5; 131,1; 130,8; 128,9; 122,4; 30,9; 22,2 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,85$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 730 (255); 591 (1162); 463 (10222); 421 (7112); 360 (27156); 340 (35625); 270 (41601); 227 (106773); 203 (249017).

Analiza elementarna: C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pre (836,52g/mol): obliczona: C 43,07%; H 3,01%; N 5,02 %; wyznaczona: C 48,36%; H 3,20%; N 5,27 %.

**4.2.2.1.4. *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2MeOH (4).** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym. Do syntezy użyto: kwas indazolo-3-karboksylowy (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez odparowanie metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 8,2043(4); *b* = 11,1956(5); *c* = 18,7854(8) Å;  $\alpha$  = 84,911(4);  $\beta$  = 84,904(4);  $\gamma$  = 85,397(4) °; *V* = 1707,32(13) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0320; *wR*<sub>2</sub> = 0,0688 dla 6031 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3154(w), 3053(w), 2251(w), 1646(vs), 1591(m), 1481(w), 1453(w), 1435(s), 1380(w), 1350(w), 1271(m), 1222(m), 1186(sh), 1174(w), 1153(w), 1126(w), 1095(m), 1067(w), 1018(w), 818(m), 794(w), 749(s), 696(s), 649(m), 529(s), 512(m), 495(m), 449(sh), 436(m).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ = 14,29 (s, 1H), 7,65 (d, 1H, 8,3Hz), 7,50 (d, 1H, 7,9Hz), 7,44 – 7,35 (m, 6H), 7,34 – 7,19 (m, 11H), 7,11 (d, 4H, 8,2Hz), 3,17 (s, 6H), 2,25 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 165,3; 156,9; 154,7; 139,2; 134,1; 132,0; 130,4; 129,5; 128,4; 125,5; 121,9; 119,4; 118,4; 114,6; 51,2; 22,3 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,18 ppm.

UV–Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 690 (226); 402 (7618); 371 (12849); 342 (15226); 306 (12313); 264 (12977); 222 (50781); 208 (67807).

Analiza elementarna: C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Pre (849,73g/mol): obliczona: C 49,47%; H 4,15%; N 4,94 %; wyznaczona: C 49,62%; H 4,21%; N 5,08 %.

**4.2.2.1.5. *cis*-(Cl,Cl)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (5):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu indazolo-3-karboksylowego (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnej krystalizacji z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna *P*2<sub>1</sub>/c; *a* = 11,0285(4); *b* = 20,8676(7); *c* = 28,0720(10) Å;  $\beta$  = 90,662(3) °; *V* = 6460,0(4) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0380; *wR*<sub>2</sub> = 0,0823 dla 11339 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3148(w), 3053(w), 2251(w), 1646(vs), 1591(m), 1481(w), 1453(w), 1435(s), 1379(w), 1350(w), 1272(m), 1222(m), 1173(w), 1153(w), 1126(w), 1095(m), 1067(w), 1018(w), 818(m), 750(s), 696(s), 647(m), 529(s), 513(m), 496(m), 449(sh), 436(m).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , ppm):  $\delta$  = 14,30 (s, 1H), 7,65 (d, 1H, 8,4Hz), 7,51 (d, 1H, 7,9Hz), 7,44 – 7,36 (m, 6H), 7,35 – 7,18 (m, 11H), 7,09 (q, 4H, 8,3Hz), 2,25 (s, 3H), 2,08 (s, 1,5H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz; DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = 162,6; 154,6; 141,7; 135,7; 133,9; 131,5; 130,3; 129,7; 128,9; 125,2; 123,4; 119,6; 118,9; 31,2; 22,1; 1,6 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = 25,45 ppm.

UV–Vis (MeOH;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 693 (277); 580 (214); 400 (9262); 343 (34809); 319 (33281); 310 (33288); 261 (36970); 226 (116582); 211 (154187).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{68}\text{H}_{57}\text{Cl}_4\text{N}_7\text{O}_4\text{P}_2\text{Re}_2$  (1612,35g/mol): obliczona: C 50,65%; H 3,56%; N 6,08%; wyznaczona: C 50,87%; H 3,75%; N 6,21%.

**4.2.2.1.6. *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]MeOH (6):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu indazolo-3-karboksylogowego (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnej krystalizacji z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 11,1469(3)$ ;  $b = 21,1457(6)$ ;  $c = 28,1190(7)$  Å;  $\beta = 91,056(2)^\circ$ ;  $V = 6626,8(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0575$ ;  $wR_2 = 0,1194$  dla 11720 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3157(w), 3053(w), 2251(w), 1646(vs), 1591(m), 1481(w), 1435(m), 1350(w), 1270(m), 1220(m), 1124(w), 1094(m), 817(m), 749(s), 708(sh), 696(m), 646(w), 528(s), 512(w), 496(w), 456(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ , ppm):  $\delta$  = 14,42 (s, 1H), 7,67 (d, 1H, 8,4Hz), 7,50 (d, 1H, 8,1Hz), 7,46 – 7,37 (m, 6H), 7,36 – 7,18 (m, 10H), 7,12 (dd, 4H, 20,3Hz, 8,3Hz), 2,23 (s, 3H), 2,08 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz; DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = 165,5; 156,9; 154,8; 139,4; 134,2; 134,1; 131,3; 130,9; 130,4; 129,5; 128,7; 128,0; 127,9; 125,2; 121,9; 119,4; 118,3; 114,6; 51,2; 22,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  = 25,15 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 651 (395); 400 (11817); 351 (20155); 296 (17053); 229 (87530); 208 (131786).



Analiza elementarna:  $C_{67}H_{58}Br_4N_6O_5P_2Re_2$  (1781,17g/mol): obliczona: C 45,18%; H 3,28%; N 4,72%; wyznaczona: C 45,29%; H 3,33%; N 4,61%.

**4.2.2.1.7. *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (7):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, stosując kwas indazolo-3-karboksylowy (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnego odparowania acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 70%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 11,1434(3)$ ;  $b = 21,1471(6)$ ;  $c = 28,1174(6)$  Å;  $\beta = 91,062(2)^\circ$ ;  $V = 6624,8(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0428$ ;  $wR_2 = 0,0830$  dla 11642 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3151(w), 3053(w), 2246(w), 2185(w), 1645(vs), 1590(m), 1480(w), 1451(w), 1435(m), 1384(w), 1350(w), 1270(m), 1220(m), 1185(sh), 1173(w), 1152(w), 1124(w), 1094(m), 1066(w), 1018(w), 998(w), 817(m), 793(sh), 749(s), 695(s), 646(m), 626(w), 528(s), 511(sh), 496(sh), 449(sh), 435(m).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm):  $\delta = 14,43$  (s, 1H), 7,67 (d, 1H, 8,5Hz), 7,49 (d, 1H, 8,1Hz), 7,44 – 7,38 (m, 6H), 7,36 – 7,19 (m, 11H), 7,12 (dd, 4H, 20,0Hz, 8,3Hz), 2,23 (s, 3H), 2,07 (s, 1,5H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 162,9, 154,9, 154,7, 141,9, 135,2, 134,0, 133,9, 131,9, 131,6, 130,4, 129,8, 129,2, 128,9, 124,9, 123,5, 119,6, 118,9, 118,6, 110,5, 22,4, 1,62$  ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 25,66$  ppm.

UV–Vis (MeOH;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 693 (245); 581 (172); 399 (41165); 350 (72835); 294 (62059); 270 (68620); 225 (218797); 208 (320592).

Analiza elementarna:  $C_{68}H_{57}Br_4N_7O_4P_2Re_2$  (1790,19g/mol): obliczona: C 45,62%; H 3,21%; N 5,48 %; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.1.8. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (8):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, używając do syntezy kwasu pirydyno-2-karboksylowego (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnego odparowania acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna  $Pna2_1$ ;  $a = 22,0403(7)$ ;  $b = 9,7351(3)$ ;  $c = 14,5013(5)$  Å;  $V = 3111,46(17)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0411$ ;  $wR_2 = 0,1035$  dla 5134 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3063(w), 1679(vs), 1605(w), 1590(s), 1482(m), 1462(w), 1434(s), 1361(m), 1313(s), 1282(s), 1252(m), 1172(w), 1141(m), 1094(s), 1055(w), 1018(w), 853(m), 824(m), 767(w), 746(s), 705(sh), 693(s), 574(w), 527(s), 510(m), 493(sh), 456(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 8,18$  (d, 1H, 7,8Hz), 8,07 (td, 1H, 7,7Hz, 1,4Hz), 7,98 (d, 1H, 5,5Hz), 7,91 (ddd, 1H, 8,0Hz, 4,7Hz, 1,9Hz), 7,61 (ddd, 6H, 11,3Hz, 7,9Hz, 1,5Hz), 7,51 – 7,40 (m, 11H), 7,25 (d, 2H, 8,1Hz), 2,27 (s, 3H), 2,09 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 154,2$ ; 148,2; 147,0; 143,0; 141,9; 134,6; 134,5; 131,8; 131,7; 131,5; 131,3; 129,8; 128,9; 128,8; 126,4; 121,9; 118,5; 22,4; 1,62 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,58$  ppm.

UV-Vis (MeOH;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 791 (137); 602 (198); 425 (7404); 384 (18275); 333 (43224); 266 (44103); 208 (196586).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{PRe}$  (787,66g/mol): obliczona: C 50,32%; H 3,71%; N 5,33%; wyznaczona: C 50,59%; H 3,62%; N 5,24%.

**4.2.2.1.9. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (9):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, stosując kwas pirydyno-2-karboksylowy (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnego odparowania acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $Cc$ ;  $a = 15,7245(12)$ ;  $b = 14,0954(11)$ ;  $c = 13,5539(10)$  Å;  $\beta = 98,885(7)^\circ$ ;  $V = 2968,1(4)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0433$ ;  $wR_2 = 0,0930$  dla 4156 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3051(w), 1677(vs), 1614(m), 1588(s), 1481(m), 1448(w), 1435(s), 1357(m), 1312(s), 1287(s), 1248(m), 1173(w), 1153 (m), 1092(s), 1055(w), 1017(w), 855(m), 822(m), 747(s), 705(sh), 694(s), 563(w), 528(s), 598(m), 497(m), 457(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 8,18$  (d, 1H, 7,8Hz), 8,09 – 8,05 (m, 1H), 8,02 (d, 1H, 5,4Hz), 7,96 – 7,92 (m, 1H), 7,68 – 7,59 (m, 6H), 7,53 – 7,45 (m, 11H), 7,26 (d, 2H, 8,2Hz), 2,28 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 154,3$ ; 148,6; 147,0; 142,8; 142,3; 134,7; 134,6; 131,6; 128,8; 128,2; 121,7; 22,4 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,65$  ppm.

UV–Vis (MeOH;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])): 631 (359); 422 (6961); 339 (24608); 327 (23389); 266 (27146); 227 (69194).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (835,53g/mol): obliczona: C 44,56%; H 3,14%; N 3,35%; wyznaczona: C 44,83%; H 3,19%; N 3,38%.

**4.2.2.1.10.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ :** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu pirydyno-2-karboksyowego (0,07 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymany w wyniku powolnego odparowania metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**10**) oraz *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**11**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 25 i 65%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**10**):**

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna *Cc*;  $a = 15,5583(12)$ ;  $b = 14,0916(8)$ ;  $c = 13,5172(7) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 97,838(4)^\circ$ ;  $V = 2935,8(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0288$ ;  $wR_2 = 0,0911$  dla 4158 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3063(w), 1679(vs), 1641(sh), 1610(sh), 1590(m), 1564(sh), 1483(m), 1468(w), 1435(s), 1361(w), 1314(s), 1282(s), 1253(m), 1234(w), 1187(m), 1172(w), 1151(m), 1141(m), 1116(w), 1094(s), 1055(w), 1030(w), 1019(w), 853(s), 824(m), 768(m), 754(sh), 746(s), 709(s), 694(s), 527(s), 510(m), 493(w), 456(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 8,19$  (d, 1H, 7,7Hz), 8,07 (td, 1H, 7,6Hz, 1,4Hz), 7,98 (d, 1H, 5,4Hz), 7,92 (ddd, 1H, 7,1Hz, 5,6Hz, 1,3Hz), 7,59 (ddd, 6H, 9,8Hz, 7,7Hz, 1,7Hz), 7,49 (dd, 7,4Hz, 2,0Hz, 9H), 7,42 (d, 2H, 8,3Hz), 7,25 (d, 8,2Hz, 2H), 2,26 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 169,2$ ; 154,2; 148,2; 147,0; 143,0; 141,9; 134,6; 134,5; 131,8; 131,7; 131,5; 131,3; 128,9; 128,8; 121,9; 31,2; 22,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,57$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])): 597 (442); 426 (3783); 334 (17772); 266 (17319); 225 (45317); 207 (80908).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (746,61g/mol): obliczona: C 49,87%; H 3,51%; N 3,75%; wyznaczona: C 50,01%; H 3,67%; N 3,63%.

***cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**11**):**

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 9,7816(5)$ ;  $b = 14,8808(8)$ ;  $c = 21,8833(14)$  Å;  $\beta = 102,709(6)^\circ$ ;  $V = 3107,3(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_1 = 0,0281$ ;  $wR_2 = 0,0549$  dla 5463 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3055(w), 2920(w), 1690(vs), 1607 (w), 1591(m), 1482(m), 1464(w), 1435(s), 1357(w), 1314(s), 1275(s), 1249(w), 1149(m), 1094(s), 1056(w), 1018(w), 857(m), 819(m), 752(m), 718(sh), 694(s), 559(w), 528(s), 455(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 7,91 - 7,88$  (m, 1H),  $7,72 - 7,61$  (m, 3H),  $7,46 - 7,39$  (m, 9H),  $7,33$  (td, 6H, 7,9; 2,6Hz),  $7,15$  (d, 2H, 8,1Hz),  $7,04$  (d, 2H, 8,4Hz),  $2,25$  (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 154,2$ ;  $152,9$ ;  $148,1$ ;  $146,2$ ;  $143,0$ ;  $141,9$ ;  $134,6$ ;  $134,5$ ;  $131,8$ ;  $131,5$ ;  $131,3$ ;  $131,0$ ;  $129,7$ ;  $129,3$ ;  $129,2$ ;  $129,1$ ;  $128,9$ ;  $128,8$ ;  $126,4$ ;  $125,9$ ;  $124,3$ ;  $121,9$ ;  $31,1$ ;  $22,4$ ;  $22,2$  ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,62$  ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 763 (156); 617 (196); 418 (3202); 394 (6177); 333 (24543); 260 (22278); 223 (69420); 206 (117194).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (746,61g/mol): obliczona: C 49,87%; H 3,51%; N 3,75%; wyznaczona: C 49,99%; H 3,43%; N 3,64%.

**4.2.2.1.11. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, stosując kwas pirydyno-2-karboksylowy (0,07 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**9**) oraz *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**12**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 30% i 60%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (**12**):**

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $C2/c$ ;  $a = 41,1920(3)$ ;  $b = 8,0922(3)$ ;  $c = 21,8048(14)$  Å;  $\beta = 120,786(9)^\circ$ ;  $V = 6244,1(5)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_1 = 0,0298$ ;  $wR_2 = 0,0551$  dla 5488 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3063(w), 1682(vs), 1589(s), 1482(m), 1467(m), 1434(s), 1360(m), 1314(s), 1280(s), 1253(m), 1172(w), 1139(m), 1096(s), 1055(w), 1019(m), 852(m), 823(m), 766(sh), 744(s), 693(s), 574(w), 527(s), 508(m), 494(m), 456(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 7,94 (dd, 1H, 6,6Hz, 5,1Hz), 7,75 – 7,59 (m, 4H), 7,51 – 7,39 (m, 10H), 7,36 – 7,29 (m, 5H), 7,17 – 7,11 (m, 3H), 3,33 (s, 2H), 2,23 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 169,1; 156,5; 154,2; 148,2; 147,0; 143,0; 141,9; 134,6; 134,5; 134,1; 134,0; 131,8; 131,7; 131,5; 131,3; 129,8; 129,2; 129,1; 128,9; 128,8; 127,6; 126,6; 126,4; 125,9; 123,5; 122,9; 121,9; 118,6; 22,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,63 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 598 (212); 441 (526); 345 (14781); 263 (21704); 226 (48396); 220 (78609).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PRe}$  (853,54g/mol): obliczona: C 43,62%; H 3,31%; N 3,28%; wyznaczona: C 43,42%; H 3,26%; N 3,35%.

**4.2.2.1.12.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{quin-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ :** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu chinolino-2-karboksylowego (0,10 g, 0,6 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{quin-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**13**) oraz *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{quin-2-COO})(\text{PPh}_3)]\cdot\text{MeCN}$  (**14**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 60% i 22%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{quin-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**13**):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 9,8712(6)$ ;  $b = 10,7682(4)$ ;  $c = 15,4539(9) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 84,902(4)$ ;  $\beta = 88,860(5)$ ;  $\gamma = 76,632(4)^\circ$ ;  $V = 1591,84(15) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0165$ ;  $wR_2 = 0,0388$  dla 5604 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3052(w), 1680(vs), 1589(s), 1514(w), 1482(m), 1455(w), 1435(s), 1351(m), 1313(s), 1259(w), 1171(s), 1118(w), 1092(m), 1015(w), 900(m), 879(w), 850(w), 825(m), 808(s), 797(sh), 771(s), 747(s), 694(s), 609(m), 579(w), 558(w), 529(s), 509(s), 458(w), 443(w) and 413(m).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,40 (d, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,26(d, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,85–7,76 (m, 5H), 7,66 (t, 1H), 7,46–7,37(m, 11H), 7,35 (d, 2H), 6,98 (d, 2H), 2,28 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 169,5; 156,7; 156,4; 155,5; 154,2; 149,1; 148,8; 147,0; 146,9; 143,0; 142,8; 142,4; 141,9; 135,8; 134,1; 132,6; 131,7; 131,6; 130,9; 129,8; 129,3; 129,0; 128,6; 127,7; 126,4; 126,2; 125,9; 123,4; 122,8; 122,2; 121,9; 118,6; 22,5 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,53 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 613 (650); 468 (3300); 310 (25300); 234 (101620); 205 (181980).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (796,66g/mol): obliczona: C 52,77%; H 3,54%; N 3,52%; wyznaczona: C 52,96%; H 2,55%; N 3,48%.

***cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (14):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 10,429(2)$ ;  $b = 11,271(2)$ ;  $c = 15,441(3)$  Å;  $\alpha = 110,19(3)$ ;  $\beta = 93,29(3)$ ;  $\gamma = 90,88(3)$  °;  $V = 1699,5(6)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0172$ ;  $wR_2 = 0,0391$  dla 5984 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3054(w), 1690(vs), 1614(w), 1591(s), 1516(w), 1482(m), 1455(w), 1434(s), 1357(m), 1319(s), 1258(w), 1173(s), 1151(sh), 1118(w), 1095(m), 1020(m), 902(m), 878(w), 850(w), 829(m), 808(s), 796(m), 770(s), 747(s), 707(m), 692(s), 644(w), 614(m), 562(w), 527(s), 506(s), 499(sh), 455(w), 442(m), 411(m).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 8,35$  (d, 1H), 7,90 (d, 1H), 7,85(d, 1H), 7,74 (t, 1H), 7,64 (d, 1H), 7,42 (t, 1H) 7,37–7,23 (m, 10H), 7,12–7,04 (m, 7H), 6,91 (d, 2H) and 2,28 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 169,3$ ; 169,1; 156,7; 156,4; 155,9; 155,6; 155,5; 154,7; 153,2; 153,0; 152,8; 148,7; 147,9; 144,7; 144,0; 143,9; 143,3; 141,5; 139,9; 134,7; 133,3; 131,6; 131,1; 129,8; 128,9; 128,4; 127,5; 126,6; 132,5; 122,9; 121,6; 119,0; 118,6; 22,4 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 26,13$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 659 (545); 476 (5425); 314 (16720); 236 (76550); 201 (128230).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{PRe}$  (837,72g/mol): obliczona: C 53,05%; H 3,73%; N 5,02%; wyznaczona: C 53,21%; H 3,69%; N 5,11%.

**4.2.2.1.13. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu chinolino-2-karboksylowego (0,10 g, 0,6 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**15**) oraz *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] MeCN (**16**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 58% i 22%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (15):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 9,8014(3); *b* = 10,7659(3); *c* = 15,0861(4) Å;  $\alpha$  = 94,813(2);  $\beta$  = 93,156(2);  $\gamma$  = 94,391(2) °; *V* = 1578,60(8) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0234; *wR*<sub>2</sub> = 0,0483 dla 5543 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3053(w), 1683(vs), 1590(m), 1515(w), 1481(w), 1458(w), 1433(s), 1332(w), 1313(s), 1259(w), 1177(s), 1157(sh), 1097(m), 1013(w), 896(m), 877(w), 850(w), 823(m), 806(s), 797(sh), 776(m), 750(m), 690(s), 611(m), 580(w), 553(w), 528(s), 510(m), 497(m), 456(w), 412(m).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8,40 (d, 1H), 8,30 (d, 1H), 8,20(d, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,89–7,82 (m, 5H), 7,66 (t, 1H), 7,45–7,36(m, 11H), 7,30 (d, 2H), 6,97 (d, 2H) and 2,29 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 168,9; 156,7; 155,5; 154,8; 154,3; 153,9; 149,9; 148,7; 148,4; 145,6; 144,4; 135,6; 134,7; 133,6; 132,8; 132,3; 131,7; 129,7; 129,5; 128,8; 127,3; 126,6; 125,8; 125,1; 123,4; 122,8; 121,8; 118,8; 22,5 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,61 ppm.

UV–Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 615 (560), 475 (2465), 306 (21 890), 235 (69 990), 208 (123 570).

Analiza elementarna: C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pre (885,58g/mol): obliczona: C 47,47%; H 3,19%; N 3,16%; wyznaczona: C 47,61%; H 3,15%; N 3,21%.

***cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (16):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 10,4611(3); *b* = 11,2204(3); *c* = 15,7669(4) Å;  $\alpha$  = 110,540(2);  $\beta$  = 93,126(2);  $\gamma$  = 90,061(2) °; *V* = 1730,05(8) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0201; *wR*<sub>2</sub> = 0,0396 dla 6043 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3053(m), 1690(vs), 1614(w), 1590(s), 1516(m), 1482(m), 1455(w), 1434(s), 1356(m), 1318(s), 1258(w), 1194(w), 1172(s), 1150(sh), 1117(w), 1094(m), 1020(m), 901(m), 877(w), 850(w), 827(m), 808(s), 795(m), 770(s), 746(s), 707(m), 692(s), 643(w), 614(m), 562(w), 526(s), 505(s), 499(sh), 454(w), 442(m), 410(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8,31 (d, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,86(d, 1H), 7,75 (t, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,45 (t, 1H) 7,37–7,23 (m, 10H), 7,13–7,06 (m, 7H), 6,90 (d, 2H) and 2,27 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 169,5; 167,9; 156,8; 155,5; 154,3; 149,9; 148,4; 136,7; 135,5; 134,6; 134,2; 133,6; 132,9; 131,1; 129,6; 128,8; 127,3; 126,9; 123,6; 122,7; 121,8; 119,6; 118,8; 22,6 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,53 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 646 (605), 473 (5580), 300 (22 090), 237 (80 650), 202 (155 115).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{PRe}$  (926,64g/mol): obliczona: C 47,47%; H 3,19%; N 3,16%; wyznaczona: C 47,61%; H 3,15%; N 3,21%.

**4.2.2.1.14. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (17):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego (0,12 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ,  $a = 9,8196(3)$ ;  $b = 22,2897(7)$ ;  $c = 14,8141(4)$  Å;  $\beta = 91,064(2)^\circ$ ;  $V = 3241,88(17)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0243$ ;  $wR_2 = 0,0482$  dla 5688 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3050(w), 1686(vs), 1586(s), 1518(m), 1482(w), 1434(m), 1386(w), 1366(s), 1351(sh), 1328(m), 1301(w), 1285(w), 1274(w), 1258(w), 1229(w), 1171(w), 1122(m), 1101(sh), 1092(w), 1032(w), 1015(w), 998(m), 960(w), 898(w), 855(w), 827(w), 804(w), 790(w), 769(m), 748(m), 706(sh), 693(m), 647(w), 619(w), 574(w), 530(s), 503(m), 445(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 8,29$  (d, 1H, 10,0Hz), 8,12 (d, 1H, 7,8Hz), 7,77 (t, 1H, 7,6Hz), 7,69 (s, 1H), 7,65-7,57 (m, 6H), 7,50 (d, 10H, 6,3Hz), 7,44 (d, 2H, 8,1Hz), 7,13 (d, 2H, 8,1Hz), 4,32 (s, 3H), 2,21 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 166,9$ ; 166,1; 155,9; 148,4; 145,3; 143,6; 143,1; 141,7; 139,2; 138,6; 136,6; 134,7; 132,0; 131,8; 131,7; 131,1; 129,8; 129,3; 128,8; 126,7; 124,7; 123,5; 122,0; 121,9; 102,2; 58,1; 22,2 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 25,69$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 818 (114); 615 (146); 448 (611); 411 (640); 324 (6237); 298 (5709); 232 (29497).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PRe}$  (826,69g/mol): obliczona: C 53,30%; H 3,66%; N 3,39%; wyznaczona: C 52,83%; H 3,64%; N 3,38%.

**4.2.2.1.15. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]2MeCN (18):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego (0,12 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-



NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c;  $a = 37,1104(5)$ ;  $b = 15,2308(6)$ ;  $c = 14,6871(12)$  Å;  $\beta = 106,587(3)^\circ$ ;  $V = 7956,0(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $T = 293(2)$  K;  $R_1 = 0,0670$ ;  $wR_2 = 0,1657$  dla 6984 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3051(w), 1698(vs), 1588(s), 1519(w), 1482(w), 1458(w), 1435(m), 1391(m), 1365(s), 1329(m), 1274(sh), 1257(w), 1227(w), 1185(w), 1171(w), 1155(w), 1132(sh), 1115(m), 1091(w), 1031(w), 1019(w), 996(w), 889(w), 861(w), 827(sh), 815(sh), 804(w), 790(w), 768(w), 753(w), 746(w), 694(m), 618(w), 565(w), 529(s), 511(w), 494(w), 456(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 8,32$  (d, 1H, 8,1 Hz), 8,06 (d, 1H, 8,7 Hz), 7,78 (t, 1H, 7,7 Hz), 7,71 – 7,59 (m, 8H), 7,50 (d, 11H, 8,0 Hz), 7,15 (d, 2H, 8,1 Hz), 4,32 (s, 3H), 2,24 (s, 3H); 2,07(s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 167,3$ ; 163,7; 147,9; 142,9; 133,9; 133,5; 132,7; 132,6; 132,5; 131,9; 130,7; 129,4; 129,3; 129,2; 125,3; 123,5; 122,8; 121,6; 118,6; 101,8; 58,4; 20,88; 1,62, ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 25,64$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 765 (263); 620 (397); 462 (1517); 422 (2337); 328 (21693); 300 (22741); 199 (217102).

Analiza elementarna: C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Pre (997,72g/mol): obliczona: C 48,15%; H 3,64%; N 5,61%; wyznaczona: C 49,13%; H 3,66%; N 5,55%.

**4.2.2.1.16. [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego (0,12 g, 0,6 mmol) i [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Cl,Cl)-[Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**17**) oraz *cis*-(Cl,Cl)-[Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2MeCN (**19**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 45% i 35%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***cis*-(Cl,Cl)-[Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**19**):**

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 9,9530(4)$ ;  $b = 20,4722(9)$ ;  $c = 17,3166(8)$  Å;  $\beta = 105,233(4)^\circ$ ;  $V = 3404,5(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$  K;  $R_I = 0,0327$ ;  $wR_2 = 0,0748$  dla 5971 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3054(w), 1686(vs), 1616(w), 1589(s), 1561(sh), 1521(w), 1481(w), 1461(w), 1433(w), 1392(m), 1364(s), 1330(w), 1262(w), 1189(w), 1173(w), 1164(w), 1131(sh), 1117(m), 1093(w), 1021(w), 996(w), 953(w), 888(w), 859(w), 804(w), 791(w), 756(w), 692(w), 528(m), 501(w), 447(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 8,35$  (d, 1H, 8,3Hz), 7,96 (d, 1H, 8,9Hz), 7,82(t, 1H, 7,6Hz), 7,66–7,85 (m, 1H), 7,29–7,19 (m, 6H), 7,19–7,11 (m, 9H), 7,05 (d, 2H, 8,3Hz), 6,99 (d, 2H, 8,4Hz), 6,95 (s, 1H), 4,14 (s, 3H), 2,23 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 168,2$ ; 166,9; 154,1; 149,8; 143,9; 141,8; 134,7; 134,6; 134,1; 134,0; 133,1; 131,7; 131,4; 130,6; 129,8; 129,4; 129,2; 129,0; 128,9; 128,8; 128,8; 128,7; 126,6; 125,7; 123,3; 122,9; 122,1; 101,3; 100,7; 57,9; 57,1; 22,3 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,74$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 668 (278); 457 (3422); 330 (13924); 305 (13294); 234 (57933); 190 (130151).

Analiza elementarna: C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Pre (826.69): obliczona: C 52,30%; H 3,66%; N 3,39%; wyznaczona: C 52,61%; H 3,15%; N 3,57%.

**4.2.2.1.17. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego (0,12 g, 0,6 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**18**) oraz *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeOH (**20**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 45% i 35%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeOH (**20**):**

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 9,9416(4)$ ;  $b = 20,5902(9)$ ;  $c = 17,8865(12)$  Å;  $\beta = 105,971(6)^\circ$ ;  $V = 3520,0(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$  K;  $R_I = 0,0343$ ;  $wR_2 = 0,0688$  dla 5888 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3049(w), 1686(vs), 1587(s), 1518(m), 1481(w), 1453(w), 1433(m), 1386(w), 1365(s), 1329(m), 1302(w), 1283(w), 1257(w), 1186(sh), 1179(w), 1172(w),

1117(m), 1091(w), 1033(w), 1015(w), 997(m), 959(w), 952(w), 888(w), 855(w), 827(w), 803(w), 789(w), 768(w), 754(m), 705(sh), 692(m), 647(w), 619(w), 573(w), 529(s), 501(m), 458(w), 444(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 8,32 (d, 1H, 8,1 Hz), 8,06 (d, 1H, 8,9 Hz), 7,78 (t, 1H, 7,6 Hz), 7,67 (dd, 8H, 16,4; 8,3 Hz), 7,49 (d, 11H, 8,2 Hz), 7,15 (d, 2H, 8,3 Hz), 4,32 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,07 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 164,9; 163,9; 149,1; 144,0; 134,1; 134,0; 133,6; 132,8; 132,5; 131,9; 131,8; 131,4; 130,8; 130,7; 129,7; 129,2; 129,1; 129,0; 128,9; 127,0; 126,4; 125,7; 125,4; 123,3; 122,4; 121,6; 109,9; 101,2; 57,8; 22,3.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,79 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 666 (81); 557 (128); 462 (2831); 402 (7997); 352 (13138); 289 (17527); 250 (33505); 210 (86171).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{PRe}$  (947,65g/mol): obliczona: C 46,90%; H 3,62%; N 2,96%; wyznaczona: C 47,11%; H 3,59%; N 2,95%.

**4.2.2.1.14. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (21):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0.10 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0.48 g, 0.54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1$ ;  $a = 9,2754(4)$ ;  $b = 17,1246(6)$ ;  $c = 10,4910(4)$  Å;  $\beta = 110,856(5)^\circ$ ;  $V = 1557,17(10)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0300$ ;  $wR_2 = 0,0493$  dla 5307 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3058(w), 1684(vs), 1617(w), 1589(w), 1560(w), 1482(w), 1449(w), 1436(m), 1359(w), 1322(w), 1313(w), 1278(m), 1246(s), 1209(w), 1185(w), 1167(sh), 1154(m), 1142(sh), 1097(w), 1089(w), 1014(w), 1005(w), 997(w), 886(w), 829(m), 817(sh), 799(w), 760(w), 751(w), 742(w), 701(sh), 691(s), 670(w), 618(w), 568(w), 525(s), 511(m), 501(m), 448(w), 428(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 8,37 (d, 1H, 6,3Hz), 8,27 (d, 1H, 8,1Hz), 8,03 (t, 1H, 7,8Hz), 7,91 (t, 2H, 8,0Hz), 7,66-7,58 (m, 6H), 7,49 (dd, 12H, 14,9, 6,8Hz), 7,28 (d, 2H, 8,1Hz), 2,29 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 164,8; 159,8; 156,0; 155,0; 154,1; 144,7; 142,0; 140,3; 139,3; 134,6; 134,5; 131,7; 131,6; 131,1; 128,9; 128,8; 127,9; 127,7; 126,4; 124,2; 122,3; 122,0; 121,4; 22,3 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,55 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 759 (165); 606 (801); 460 (5680); 326 (22616); 235 (101216); 199 (184009).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (796,66g/mol): obliczona: C 52,77%; H 3,54%; N 3,52%; wyznaczona: C 52,85%; H 3,51%; N 3,48%.

**4.2.2.1.15. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (22):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0,10 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>;  $a$  = 9,3436(5);  $b$  = 17,1874(6);  $c$  = 10,5612(6) Å;  $\beta$  = 110,906(6) °;  $V$  = 1584,38(14) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $T$  = 293(2)K;  $R_I$  = 0,0325;  $wR_2$  = 0,0728 dla 5315 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3059(w), 1685(vs), 1640(sh), 1617(sh), 1590(w), 1482(w), 1436(m), 1358(w), 1278(m), 1246(s), 1210(sh), 1186(w), 1167(sh), 1154(m), 1142(sh), 1096(w), 1089(sh), 1014(w), 997(w), 887(w), 829(m), 818(sh), 799(w), 760(w), 751(w), 742(w), 691(s), 670(sh), 568(w), 525(s), 511(m), 500(sh), 488(sh), 455(w), 448(w), 420(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 9,50 (d, 3H, 8,9 Hz), 8,38 (d, 1H, 6,1 Hz), 8,26 (d, 1H, 8,4 Hz), 8,06 – 7,99 (m, 1H), 7,92 (d, 2H, 6,5 Hz), 7,71 – 7,61 (m, 6H), 7,56 (d, 2H, 8,0 Hz), 7,50 (s, 9H), 7,29 (d, 2H, 7,8 Hz), 2,30 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 167,1; 154,2; 142,5; 142,3; 141,5; 140,4; 140,1; 139,6; 138,9; 134,7; 134,0; 133,6; 131,9; 131,6; 131,4; 131,2; 130,0; 129,5; 129,3; 129,0; 128,9; 128,7; 128,2; 127,7; 127,6; 126,3; 124,6; 124,1; 121,9; 22,5 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,81 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 752 (238); 605 (1087); 461 (15708); 321 (57025); 278 (56757); 234 (174820); 197 (303334).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (885,58g/mol): obliczona: C 47,47%; H 3,19%; N 3,16%; wyznaczona: C 46,83%; H 3,10%; N 3,25%.

**4.2.2.1.16. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksyłowego (0,10 g, 0,6 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**21**) oraz *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**23**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 40% i 35%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**23**):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*1; *a* = 7,9061(4); *b* = 11,7360(6); *c* = 17,8939(10) Å;  $\alpha$  = 92,530(5);  $\beta$  = 91,168(5);  $\gamma$  = 105,156(5) °; *V* = 1600,10(15) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>*I*</sub> = 0,0507; *wR*<sub>2</sub> = 0,0810 dla 5616 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3059(w), 1690(vs), 1654(sh), 1641(sh), 1591(m), 1551(w), 1481(m), 1434(s), 1356(w), 1320(w), 1275(w), 1241(m), 1187(w), 1169(w), 1155(m), 1141(w), 1096(m), 1015(w), 999(w), 888(m), 818(m), 799(w), 756(sh), 750(m), 743(sh), 720(sh), 696(s), 673(w), 528(s), 515(m), 495(m), 439(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): δ = 9,00 (d, 1H, 8,8 Hz), 8,15 (t, 2H, 7,6 Hz), 7,87 – 7,82 (m, 2H), 7,73 (t, 1H, 7,6 Hz), 7,42 (ddd, 6H, 10,9; 8,5; 5,2 Hz), 7,22 (dd, 9H, 4,5; 2,5 Hz), 7,17 (d, 2H, 8,2 Hz), 7,07 (d, 2H, 8,4 Hz), 2,26 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 166.5, 152.8, 150.6, 148.9, 146.1, 143.4, 142.0, 141.4, 141.3, 140.3, 138.8, 137.6, 136.8, 136.2, 135.9, 133.9, 133.8, 133.6, 132.3, 131.5, 131.0, 129.8, 129.5, 129.0, 128.9, 128.8, 127.9, 127.4, 127.4, 126.7, 126.0, 124.8, 122.3, 120.9, 120.0, 22.25 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,42 ppm.

UV–Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 685 (167); 576 (277); 464 (2660); 353 (5688); 317 (21199); 279 (58217); 240 (71837); 191 (127721).

Analiza elementarna: C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pre (796.66g/mol): obliczona: C 52,76%; H 3,54%; N 3,51%; wyznaczona: C 51,98%; H 3,56%; N 3,50%.

**4.2.2.1.17. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]:** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksyłowego (0,10 g, 0,6 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z

metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Uzyskaną mieszaninę produktów *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**22**) oraz *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**24**), otrzymanych z wydajnością odpowiednio 40 i 35%, rozdzielono ręcznie przy użyciu mikroskopu.

***cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**24**):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 8,0690(3); *b* = 11,7247(4); *c* = 17,6547(5) Å;  $\alpha$  = 91,703(3);  $\beta$  = 90,309(3);  $\gamma$  = 104,982(3) °; *V* = 1612,60(9) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0360; *wR*<sub>2</sub> = 0,0720 dla 5663 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3059(w), 1685(vs), 1618(w), 1590(w), 1481(w), 1436(m), 1364(w), 1278(w), 1241(m), 1186(w), 1171(w), 1156(m), 1141(w), 1092(w), 1016(w), 998(w), 888(w), 821(m), 800(w), 751(m), 707(sh), 692(m), 673(w), 528(s), 507(w), 498(w), 456(w), 443(w), 436(w).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) : δ = 9,50 (d, 1H, *J* = 8,7 Hz), 8,38 (d, 1H, *J* = 6,2 Hz), 8,27 (d, 1H, *J* = 8,3 Hz), 8,02 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz), 7,91 (t, 2H, *J* = 7,1 Hz), 7,70 – 7,60 (m, 6H), 7,55 (t, 2H, *J* = 9,2 Hz), 7,50 (s, 9H), 7,29 (d, 2H, *J* = 8,0 Hz), 2,30 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 163,1; 142,4; 141,2; 140,4; 139,3; 138,5; 138,2; 136,9; 134,7; 134,6; 134,0; 133,6; 132,6; 132,5; 131,9; 131,7; 131,6; 131,4; 130,9; 130,7; 129,4; 129,3; 129,2; 128,8; 128,7; 127,8; 126,4; 126,3; 125,6; 124,2; 123,3; 121,9; 119,4; 119,3; 22,4 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 25,79 ppm.

UV–Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 761 (89); 587 (225); 464 (1960); 327 (5489); 233 (29378); 190 (59931).

Analiza elementarna: C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pre (885,58g/mol): obliczona: C 47,47%; H 3,19%; N 3,16%; wyznaczona: C 46,98%; H 3,21%; N 3,25%.

**4.2.2.1.18. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)] (**25**):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0,12 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna *Pbca*; *a* = 11,095(2); *b* = 17,170(3); *c* = 35,531(7) Å; *V* = 6769(2) Å<sup>3</sup>; *Z* = 8; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0285; *wR*<sub>2</sub> = 0,0488 dla 5949 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3210(w), 3148(w), 3059(w), 1621(w), 1600(w), 1575(w), 1562(w), 1531(w), 1482(vs), 1459(w), 1443(m), 1435(sh), 1404(w), 1382(w), 1326(w), 1306(w), 1287(sh), 1278(sh), 1255(m), 1191(w), 1173(w), 1150(w), 1139(w), 1117(w), 1093(w), 1072(w), 1036(w), 1013(w), 999(w), 876(m), 826(w), 813(w), 741(s), 693(m), 629(m), 529(s), 509(sh), 499(m), 430(w).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 13,82 (s, 1H), 8,04 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 7,53 (t, 1H), 7,42–7,32 (m, 8H), 7,28–7,18 (m, 4H), 7,14 (d, 1H), 7,07 (t, 1H), 7,03–6,90 (m, 4H), 6,84 (d, 1H), 6,73 (t, 1H), 6,65 (d, 1H), 6,51 (t, 1H), 6,83 (d, 1H), 5,59 (d, 1H), 2,14 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 158,6; 151,9; 145,8; 144,3; 137,5; 137,2; 133,2; 133,1; 132,9; 132,6; 131,7; 131,4; 130,0; 129,9; 125,6; 123,6; 123,3; 121,7; 119,9; 118,5; 115,3; 113,6; 113,1; 111,9; 21,1 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 26,39 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 731 (90), 323 (25500), 295 (31870), 216 (110110).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OPRe}$  (833,73g/mol): obliczona: C 54,74%; H 3,75%; N 5,04%; wyznaczona: C 54,55%; H 3,67%; N 5,15%.

**4.2.2.1.19. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)] (26)** : Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0,12 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100  $\text{cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 10,096(2)$ ;  $b = 15,682(3)$ ;  $c = 21,653(4)$  Å;  $\beta = 96,71(3)^\circ$ ;  $V = 3404,6(12)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0314$ ;  $wR_2 = 0,0583$  dla 5965 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3250(w), 3056(w), 1620(w), 1601(w), 1569(w), 1527(w), 1484(vs), 1460(w), 1443(m), 1402(w), 1328(w), 1311(m), 1283(w), 1261(m), 1168(w), 1135(w), 1093(w), 1017(w), 998(w), 890(m), 822(w), 811(w), 752(m), 731(m), 707(sh), 694(s), 671(w), 651(w), 628(m), 564(w), 530(s), 509(w), 493(w), 419(w).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ )  $\delta$  = 13,71 (s, 1H), 8,06 (d, 1H), 7,83–7,72 (m, 5H), 7,69–7,52 (m, 4H), 7,51–7,41 (m, 7H), 7,36 (d, 1H), 7,30 (t, 1H), 7,18 (t, 2H), 7,12 (d, 2H), 7,09 (t, 2H), 6,96 (t, 1H), 5,99 (d, 1H), 2,121 (s, 3H),

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 159,8; 158,6; 151,9; 144,9; 144,5; 138,1; 137,9; 137,5; 133,6; 133,2; 132,9; 132,7; 132,0; 131,7; 130,7; 130,5; 130,6; 129,9; 128,8; 128,3; 125,8; 123,8; 123,3; 121,6; 121,0; 118,9; 118,2; 115,5; 113,4; 113,3; 111,3; 22,4 ppm,

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,59 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])): 675 (290), 327 (13600), 298 (17900), 207 (70050).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPRe}$  (922,65g/mol): obliczona: C 49,47%; H 3,39%; N 4,55%; wyznaczona: C 49,68%; H 3,29%; N 4,49%.

**4.2.2.1.20. *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)]MeCN (27):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 10,610(2); *b* = 12,830(3); *c* = 14,498(3) Å;  $\alpha$  = 92,07(3);  $\beta$  = 104,89(3);  $\gamma$  = 103,04(3) °; *V* = 1848,8(6) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0180; *wR*<sub>2</sub> = 0,0426 dla 6510 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3049 (w), 1590 (m), 1570 (w), 1482 (m), 1433(s), 1355 (w), 1317 (w), 1187 (m), 1169 (m), 1089 (m), 1017 (m), 819 (m), 744 (s), 694 (s), 619(w), 561 (m), 520 (s), 497 (s), 453 (m), 418(w).

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 7,94 (d,1H), 7,88 (d,1H), 7,54 (t,1H), 7,32–7,20 (m,10H), 7,12–7,05 (m,6H), 7,16 (t,1H), 6,96 (d,2H), 6,88 (d,1H), 6,81 (d,3H), 2,28 (s,3H), 2,03 (s,3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 153,3; 151,1; 143,0; 142,6; 140,8; 133,9; 133,8; 131,9; 131,1; 130,0; 129,3; 129,2; 128,9; 128,8; 126,2; 125,0; 121,8; 121,7; 119,8; 118,3; 21,8; 20,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,63 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])): 582 (300), 401 (14700), 320 (23150), 260 (24 180), 256 (51 980).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{PCl}_2\text{N}_5\text{ORE}$  (889,80g/mol): obliczona: C 53,99%; H 3,96%; N 7,87%; wyznaczona: C 54,25%; H 3,89%; N 7,98%.

**4.2.2.1.21. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)] (28):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-



metylofenylo)benzotriazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu ( $100\text{ cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 10,1990(4)$ ;  $b = 22,6461(8)$ ;  $c = 14,8400(6)\text{ Å}$ ;  $\beta = 90,964(3)^\circ$ ;  $V = 3427,1(2)\text{ Å}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0321$ ;  $wR_2 = 0,0726$  dla 6030 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3055(w), 1610(w), 1587(w), 1503(s), 1496(s), 1481(sh), 1432(m), 1349(w), 1336(w), 1311(m), 1295(w), 1274(w), 1260(m), 1207(w), 1187(w), 1171(w), 1132(w), 1090(w), 1074(sh), 1028(w), 1012(w), 997(w), 904(w), 836(sh), 824(s), 784(w), 744(s), 705(sh), 691(s), 638(w), 616(m), 557(w), 528(vs), 499(m), 458(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, ppm):  $\delta = 8,04$  (d, 1H, 8,8Hz), 7,62 (dd, 4H, 11,5, 7,2Hz), 7,59 – 7,50 (m, 3H), 7,47 (t, 2H), 7,39 (s, 4H), 7,29 (dd, 11H, 19,9, 8,5Hz), 7,08 – 6,99 (m, 1H), 2,32 (s, 3H), 2,20 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 148,5$ ; 143,7; 141,8; 133,8; 133,7; 133,6; 133,2; 132,5; 132,4; 131,9; 131,8; 129,5; 129,2; 129,0; 127,9; 124,5; 120,1; 118,2; 117,4; 20,7; 20,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 26,08$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ])): 789 (77); 606 (163); 387 (10100); 329 (22931); 275 (31040).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4\text{OPRe}$  (937,67g/mol): obliczona: C 48,67%; H 3,44%; N 5,97 %; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.1.22. *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{MeCN}$  (29):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotriazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu ( $100\text{ cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 10,4203(4)$ ;  $b = 11,1922(4)$ ;  $c = 17,5181(6)\text{ Å}$ ;  $\alpha = 80,298(3)$ ;  $\beta = 86,888(3)$ ;  $\gamma = 74,343(3)^\circ$ ;  $V = 1939,04(12)\text{ Å}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0438$ ;  $wR_2 = 0,0837$  dla 6821 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3060(w), 1592(w), 1572(w), 1481(m), 1472(sh), 1454(sh), 1434(s), 1328(w), 1287(w), 1268(w), 1253(sh), 1231(w), 1192(w), 1170(w), 1127(sh), 1089(m),

1073(sh), 1029(w), 1016(w), 998(w), 842(w), 822(m), 745(s), 703(sh), 694(vs), 650(sh), 618(w), 573(w), 561(w), 520(vs), 508(s), 494(m), 458(w), 445(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, ppm):  $\delta$  = 8,61 (d, 1H, 9,0Hz), 8,25 – 8,18 (m, 1H), 7,92 (d, 1H, 7,7Hz), 7,73 – 7,65 (m, 5H), 7,53 (dd, 10H, 14,4, 6,0Hz), 7,43 (d, 3H, 8,3Hz), 7,24 (t, 1H, 7,7Hz), 7,04 (d, 3H, 8,3Hz), 6,95 (t, 1H, 7,3Hz), 5,89 (d, 1H, 8,0Hz), 2,68 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 153,0; 151,5; 138,2; 134,0; 133,9; 133,3; 132,5; 131,9; 130,9; 130,5; 129,7; 129,2; 129,0; 128,7; 128,6; 127,6; 124,7; 123,5; 122,8; 121,4; 119,2; 118,5; 21,9 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,90 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 671 (78); 571 (123); 460 (2913); 399 (8050); 349 (12895); 291 (16867); 251 (32678); 207 (125182).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OSPre}$  (932,88g/mol): obliczona: C 54,07%; H3,89%; N 6,01%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.1.23. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)] (30):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 10,0403(4)$ ;  $b = 22,9911(8)$ ;  $c = 14,5963(5)$  Å;  $\beta = 91,736(3)^\circ$ ;  $V = 3367,8(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0270$ ;  $wR_2 = 0,0490$  dla 5914 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3059(w), 1593(w), 1553(w), 1479(sh), 1471(s), 1453(sh), 1444(sh), 1433(m), 1413(w), 1350(w), 1327(w), 1290(w), 1276(w), 1220(w), 1187(w), 1172(w), 1150(w), 1126(w), 1101(sh), 1089(w), 1072(sh), 1027(w), 1014(w), 997(w), 984(sh), 955(w), 891(w), 845(w), 824(w), 759(sh), 747(s), 729(sh), 717(sh), 693(s), 622(m), 572(w), 563(sh), 528(vs), 499(m), 459(w).

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  = 8,68 (d, 1H, 8,3Hz), 7,97 – 7,76 (m, 8H), 7,48 – 7,31 (m, 13H), 7,19 (t, 1H, 7,6Hz), 6,90 (d, 3H, 7,8Hz), 6,05 (d, 1H, 8,1Hz), 2,21 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = zbyt niska rozpuszczalność

$^{31}\text{P}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.27 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 651 (1911), 316 (3853), 272 (3642), 228 (7173), 195 (16023).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OPSRe}$  (939,69g/mol): obliczona: C 48,57%; H 3,22%; N 2,98 %; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.1.24. *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)] (31):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (0,13 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 9,9154(10)$ ;  $b = 22,4996(3)$ ;  $c = 14,6664(2)$  Å;  $\beta = 92,8070(10)^\circ$ ;  $V = 3268,04(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0199$ ;  $wR_2 = 0,0402$  dla 6152 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3058(w), 1607(m), 1592(m), 1560(w), 1534(m), 1473(vs), 1458(sh), 1432(s), 1352(w), 1334(w), 1315(s), 1261(s), 1249(sh), 1187(w), 1171(w), 1153(w), 1130(w), 1101(sh), 1092(m), 1068(w), 1030(w), 1015(w), 997(w), 873(m), 855(sh), 824(w), 809(w), 758(sh), 751(sh), 742(vs), 692(s), 669(sh), 620(m), 560(w), 529(vs), 500(m), 486(sh), 474(sh), 458(sh), 441(w), 426(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 8,08$  (d, 1H, 8,0Hz), 7,90-7,81 (m, 6H), 7,78 (d, 1H, 8,2Hz), 7,63 (d, 1H, 8,0Hz), 7,48-7,34 (m, 12H), 7,22 (dd, 2H, 14,5; 7,2Hz), 6,96 (d, 3H, 8,0Hz), 6,20 (d, 1H, 8,4Hz), 2,26 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 164,7$ ; 155,5; 149,3; 135,4; 135,0; 134,9; 130,6; 129,9; 128,0; 127,9; 125,7; 125,6; 122,9; 119,4; 118,2; 111,7; 111,2; 22,1 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 26,07$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 575 (607); 361 (2162); 324 (2922); 293 (3776); 271 (3449); 229 (5388); 191 (15887).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{PRe}$  (834,71g/mol): obliczona: C 54,68%; H 3,62%; N 3,36%; wyznaczona: 54,83%; H 3,57%; N 3,49%.

**4.2.2.1.25. *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)] (32):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (0,13 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną

krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 10,0301(3)$ ;  $b = 22,6557(7)$ ;  $c = 14,7487(3)$  Å;  $\beta = 92,009(2)$  °;  $V = 3349,42(16)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0290$ ;  $wR_2 = 0,0640$  dla 5877 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3057(w), 1607(m), 1592(m), 1561(w), 1534(m), 1473(vs), 1458(sh), 1432(s), 1352(w), 1314(s), 1259(s), 1249(sh), 1187(w), 1172(w), 1152(w), 1099(m), 1091(sh), 1070(w), 1030(w), 1015(w), 873(m), 824(w), 809(w), 798(w), 757(sh), 750(sh), 743(vs), 692(s), 669(w), 621(m), 560(w), 528(vs), 501(m).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 8,08$  (t, 1H, 9,1Hz), 7,93 – 7,83 (m, 4H), 7,77 – 7,56 (m, 5H), 7,56 – 7,36 (m, 13H), 7,25 – 7,12 (m, 2H), 7,06 – 6,93 (m, 2H), 2,28 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta =$  zbyt niska rozpuszczalność

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>):  $\delta = 26.27$  ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 580 (450); 390 (2009); 330 (2752); 287 (3356); 228 (5400); 191 (16017).

Analiza elementarna: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pre (923,63g/mol): obliczona: C 49,41%; H 3,27%; N 3,03%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.1.26. *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>CHCl<sub>3</sub> (33):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu (0,09 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z mieszaniny chloroform-metanol przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 65%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 14,930(3)$ ;  $b = 11,363(2)$ ;  $c = 21,124(4)$  Å;  $\beta = 100,03(3)$  °;  $V = 3529,0(12)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0859$ ;  $wR_2 = 0,1953$  dla 6070 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3436(w), 3261(m), 3056(w), 2975(w), 1623(w), 1592(m), 1530(w), 1471(m), 1458(m), 1434(s), 1380(w), 1325(w), 1283(m), 1226(w), 1093(s), 1063(s), 1047(m), 1016(w), 924(w), 845(w), 821(m), 740(s), 705(sh), 695(s), 643(w), 618(w), 582(w), 528(s), 511(s), 465(m).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz; DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 12,88$  (1H, N-H), 7,50–7,31(m, 11H), 7,25–7,16 (m, 7H), 7,09 (d, 2H), 6,93 (t, 1H), 6,85 (d, 2H), 6,66 (d, 1H), 4,83 (d, 1H), 4,68 (d, 1H), 2,24 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 134,06; 134,01 133,96; 133,83; 133,74; 132,72; 132,52; 132,01; 131,92; 129,30; 129,22; 129,18; 129,07; 50,45; 20,89.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,57 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 819 (130); 649 (200); 332 (33800); 262 (54250); 226 (110970); 207 (172440); 191 (123550).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Cl}_5\text{N}_3\text{OPRe}$  (890,02g/mol): obliczona: C 45,88%; H 3,28%; N 4,72%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 4,19 %.

**4.2.2.1.27. *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)] (34):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu (0,09 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu (100 cm<sup>3</sup>). Niebieski krystaliczny osad otrzymano poprzez powolną krystalizację z mieszaniny chloroform-metanol przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a$  = 24,8760(10);  $b$  = 10,8485(3);  $c$  = 26,4221(10) Å;  $\beta$  = 113,239(5) °;  $V$  = 6551,9(4) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 8;  $T$  = 293(2)K;  $R_I$  = 0,0701;  $wR_2$  = 0,1995 dla 11509 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3436(w), 3257(m), 3054(w), 2918(w), 1622(w), 1592(m), 1531(w), 1475(m), 1458(m), 1434(s), 1380(w), 1325(w), 1282(m), 1227(w), 1093(s), 1061(s), 1046(m), 1016(w), 924(w), 845(w), 822(m), 740(s), 695(s), 650(w), 618(w), 583(w), 528(s), 512(s), 465(m).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 13,20(1H), 7,65–7,54(m, 4H), 7,45–7,37 (m, 8H), 7,30–7,14, (m, 8H) 7,05 (t, 1H), 6,97(d, 1H), 6,75 (d,1H), 5,11 (d,1H), 4,60 (d, 1H), 2,27 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 134,11; 134,06; 134,00; 133,86; 133,67; 132,07; 131,03; 129,75; 129,56; 129,33; 128,60; 128,53; 128,49; 50,36; 21,93.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 26,27 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 804 (800), 575 (940), 329 (170180), 268 (267520), 233 (444240), 192 (451340).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPRe}$  (860,58g/mol): obliczona: C 46,06%; H 3,40%; N 4,88%; wyznaczona: C 45,67%; H 3,30%; N 4,59 %.

**4.2.2.1.28. *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbt)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (35):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-

(hydroksymetylo)benzotiazolu (0,09 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu ( $100\text{ cm}^3$ ). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 18,3784(9)$ ;  $b = 10,0388(3)$ ;  $c = 20,1940(9)\text{ Å}$ ;  $\beta = 114,571(6)^\circ$ ;  $V = 3388,3(2)\text{ Å}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{ K}$ ;  $R_I = 0,0326$ ;  $wR_2 = 0,0733$  dla 5943 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3056(w), 2976(w), 2922(w), 2819(w), 1590(w), 1571(w), 1482(m), 1457(w), 1435(s), 1314(w), 1244(w), 1189(w), 1173(w), 1158(w), 1095(s), 1076(s), 1016(w), 999(w), 908(w), 826(w), 754(s), 722(w), 707(sh), 696(vs), 650(w), 618(w), 569(w), 541(sh), 530(vs), 511(s), 497(m), 474(m), 448(w), 423(w), 418(w).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8,10$  (d, 1H, 8,1Hz), 7,45 (ddd, 7H, 15,7; 8,5; 7,5Hz), 7,34 (t, 3H, 7,0Hz), 7,23–7,15 (m, 8H), 7,13 (d, 2H, 8,2Hz), 7,00 (d, 2H, 8,3Hz), 5,2 (s, 2H), 2,26 (s, 3H), 2,07 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 176,1$ ; 166,1; 153,5; 146,7; 138,4; 135,9; 135,0; 134,9; 134,6; 133,9; 133,4; 132,6; 131,9; 131,2; 131,0; 130,6; 130,4; 129,4; 129,0; 128,8; 128,5; 128,1; 127,5; 127,3; 126,6; 126,4; 125,9; 125,6; 125,1; 124,3; 123,9; 123,5; 122,9; 122,3; 118,5; 61,6; 20,9.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,74\text{ ppm}$ .

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ])): 864 (293); 679 (319); 342 (48868); 291 (49244); 233 (167818); 190 (950559).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OSPre}$  (829,76): obliczona: C 50,66%; H 3,76%; N 5,06%; wyznaczona: C 48,99%; H 3,71%; N 5,07 %.

**4.2.2.1.29. *cis*-(Br,Br)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_2(\text{hmbt})(\text{PPh}_3)]$  (36):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)benzotiazolu (0,09 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) w acetonitrylu ( $100\text{ cm}^3$ ). Niebieski krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z acetonitrylu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 65%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 10,0054(8)$ ;  $b = 10,2110(6)$ ;  $c = 17,1701(8)\text{ Å}$ ;  $\alpha = 95,741(4)$ ;  $\beta = 101,373(5)$ ;  $\gamma = 91,207(5)^\circ$ ;  $V = 1709,62(19)\text{ Å}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{ K}$ ;  $R_I = 0,0558$ ;  $wR_2 = 0,1295$  dla 5997 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ ,

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3056(w), 3003(w), 2871(w), 2805(w), 1708(w), 1685(w), 1677(w), 1592(w), 1570(w), 1482(m), 1458(w), 1435(s), 1315(w), 1282(w), 1245(w), 1188(w), 1171(w), 1160(w), 1133(w), 1092(s), 1074(s), 1015(w), 998(w), 907(w), 826(w), 756(w), 748(w), 724(w), 706(sh), 695(vs), 650(w), 617(w), 569(w), 540(w), 528(vs), 510(m), 498(m), 467(w), 455(w), 444(w), 424(w).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7,97 (d, 1H, 8,2Hz), 7,36 (ddd, 7H, 14,9; 8,3; 7,5Hz), 7,29 (t, 3H, 7,2Hz), 7,19–7,10 (m, 8H), 6,98 (d, 2H, 8,2Hz), 6,87 (d, 2H, 8,1Hz), 5,1 (s, 2H), 2,26 (s, 3H), 2,06 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 176,1; 153,5; 153,4; 147,2; 146,7; 139,8; 138,5; 135,9; 135,4; 134,6; 133,8; 133,5; 132,7; 132,6; 132,2; 131,7; 131,4; 131,0; 130,7; 130,5; 129,1; 128,8; 128,2; 127,6; 127,5; 127,4; 126,7; 126,5; 125,8; 125,4; 125,2; 124,8; 124,7; 124,4; 123,9; 123,2; 122,7; 122,4; 61,7; 20,9.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,70 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 840 (138); 678 (179); 458 (499); 347 (25313); 262 (49817); 190 (271177).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OSPre}$  (877,62): obliczona: C 45,16%; H 3,21%; N 3,19%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,25%; N 3,10 %.

**4.2.2.2. Synteza  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ :** W kolbie okrągłodennej o pojemności  $250 \text{ cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,54 mmol) i N,O-donorowy ligand (0,6 mmol) w metanolu ( $100\text{cm}^3$ ). Mieszaninę reakcyjną gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji.

**4.2.2.2.1.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]^+\text{ReO}_4^-$  (37):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu (0,13 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 12,7914(4)$ ;  $b = 20,8720(5)$ ;  $c = 20,5162(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107,811(3)^\circ$ ;  $V = 5214,9(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0513$ ;  $wR_2 = 0,1408$  dla 9165 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3052(w), 1590(w), 1572(w), 1503(m), 1497(sh), 1481(w), 1435(m), 1335(w), 1300(w), 1264(w), 1251(sh), 1212(w), 1195(w), 1176(w), 1161(w), 1133(w), 1091(m), 1071(sh), 1021(w), 997(w), 973(w), 905(vs), 837(m), 824(sh), 802(w), 786(w), 745(s), 693(s), 651(sh), 638(w), 615(w), 558(w), 537(sh), 518(sh), 512(s), 496(sh), 485(sh), 447(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 7,91 (d, 1H, 8,7Hz), 7,63 (t, 1H, 7,4Hz), 7,38-7,28 (m, 8H), 7,25-7,15 (m, 25H), 7,11-7,05 (m, 2H), 6,90 (d, 2H, 8,2Hz), 6,68 (d, 2H, 8,2Hz), 2,31 (s, 3H), 2,16 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 151,0; 148,6; 148,4; 143,7; 143,6; 142,4; 142,3; 133,7; 133,6; 133,3; 132,5; 131,9; 131,5; 129,7; 129,1; 129,0; 128,0; 127,8; 127,7; 127,4; 124,5; 122,3; 121,9; 120,1; 118,4; 118,2; 115,7; 20,5; 20,4 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,76 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 585 (65); 464 (656); 406 (2107); 325 (136276); 288 (116354); 228 (90814); 215 (107550).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{ClN}_4\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}_2$  (1325,77g/mol): obliczona: C 50,73%; H 3,57%; N 4,23%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.2.2.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (38):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu (0,13 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 12,8922(5)$ ;  $b = 20,9641(6)$ ;  $c = 20,6190(7) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 106,991(4)^\circ$ ;  $V = 5329,5(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0411$ ;  $wR_2 = 0,0793$  dla 9371 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3053(w), 1590(w), 1571(sh), 1503(m), 1496(m), 1481(sh), 1434(m), 1334(w), 1310(w), 1298(w), 1264(m), 1251(sh), 1209(w), 1196(w), 1176(w), 1160(w), 1135(w), 1090(m), 1072(sh), 1018(w), 997(w), 908(vs), 904(vs), 836(m), 824(sh), 785(w), 763(sh), 743(s), 694(s), 651(w), 638(w), 614(m), 568(sh), 558(w), 536(sh), 528(sh) 518(s), 512(sh), 496(sh), 487(sh), 474(sh), 458(w), 446(w).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 7,91 (d, 1H, 8,6Hz), 7,67 – 7,61 (m, 1H), 7,42 – 7,31 (m, 8H), 7,27 – 7,09 (m, 27H), 6,87 (d, 2H, 8,2Hz), 6,65 (d, 2H, 8,2Hz), 2,32 (s, 3H), 2,17 (s, 3H).



$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 151,0; 148,0; 143,9; 142,4; 142,3; 133,8; 133,7; 133,1; 132,5; 131,6; 131,0; 129,8; 129,3; 129,2; 129,0; 128,3; 128,0; 127,9; 127,2; 125,9; 122,3; 120,3; 115,6; 22,1; 20,5.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,71 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 764 (88); 598 (288); 472 (6454); 401 (21049); 327 (32931); 294 (37450); 243 (152635); 219 (242453); 193 (491943).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{56}\text{H}_{49}\text{BrN}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2$  (1388,24g/mol): obliczona: C 48,45%; H 3,56%; N 4,04%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.2.3.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  (39):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 60%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/n$ ;  $a = 12,7001(3)$ ;  $b = 21,0563(4)$ ;  $c = 19,9772(5) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 107,282(3)^\circ$ ;  $V = 5101,1(2) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_I = 0,0375$ ;  $wR_2 = 0,0843$  dla 8960 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3058(w), 1622(w), 1589(m), 1559(w), 1482(s), 1458(sh), 1438(m), 1406(w), 1315(m), 1271(m), 1251(m), 1220(m), 1165(sh), 1151(w), 1129(w), 1091(w), 1033(w), 973(m), 933(w), 903(w), 871(sh), 860(w), 817(m), 756(sh), 742(vs), 733(sh), 726(sh), 699(sh), 661(w), 624(w), 518(w), 496(w), 456(w).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,15 (d, 1H, 8,7Hz), 8,06 (d, 1H, 7,3Hz), 7,74 (d, 1H, 8,0Hz), 7,50 (dd, 4H, 29,1, 21,6Hz), 7,39 – 7,12 (m, 30H), 7,11 – 6,99 (m, 2H), 6,89 (s, 2H), 6,75 (d, 1H, 7,3Hz), 2,30 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 165,8; 165,7; 156,8; 151,9; 143,7; 132,9; 132,0; 129,3; 129,0; 126,9; 125,6; 122,6; 122,5; 120,2; 118,8; 117,5 ppm

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25,60 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 617 (188); 465 (1206); 405 (2848); 335 (636204); 283 (597702); 212 (1383141).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{SRe}_2$  (1327,79g/mol): obliczona: C 50,65%; H 3,42%; N 2,11 %; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59 %.

**4.2.2.2.4. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub> (40):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0,14 g, 0,60 mmol) i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 65%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 11,6599(3); *b* = 17,4480(4); *c* = 18,3654(5) Å;  $\alpha$  = 99,887(2);  $\beta$  = 107,017(2);  $\gamma$  = 108,687(2) °; *V* = 3235,74(14) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>1</sub> = 0,0337; *wR*<sub>2</sub> = 0,0699 dla 11365 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3050(w), 1593(w), 1570(sh), 1560(w), 1481(sh), 1469(m), 1443(sh), 1433(m), 1407(w), 1342(w), 1326(w), 1284(w), 1268(w), 1226(w), 1189(w), 1173(w), 1161(w), 1132(w), 1117(w), 1091(m), 1070(w), 1028(w), 1018(w), 997(w), 961(w), 909(vs), 893(s), 848(m), 830(w), 811(w), 766(sh), 743(m), 694(vs), 669(sh), 662(sh), 627(m), 572(w), 559(w), 545(w), 519(s), 493(m), 449(w), 434(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8,06 (d, 1H, 8,3Hz), 7,78 (d, 1H, 8,5Hz), 7,52 (t, 1H, 7,5Hz), 7,39 (d, 10H, 12,7Hz), 7,33 (t, 8H, 7,3Hz), 7,24 (d, 20H, 1,8Hz), 7,17 (t, 13H, 7,4Hz), 6,92 – 6,84 (m, 2H), 6,74 (d, 1H, 8,2Hz), 2,31 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ = 167,8; 162,0; 157,5; 150,5; 149,9; 137,0; 133,8; 133,6; 131,9; 131,5; 129,5; 129,3; 129,2; 128,9; 126,7 123,9; 123,4; 122,9; 121,7; 121,1; 120,2; 22,07 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>): δ = 25,78; 6,76 ppm.

UV–Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 591 (78); 462 (3064); 402 (5611); 345 (12060); 291 (15525); 253 (30388); 206 (130065).

Analiza elementarna: C<sub>74</sub>H<sub>60</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub>SRe<sub>2</sub> (1634,52g/mol): obliczona: C 54,38%; H 3,70%; N 1,71%; wyznaczona: C 45,47%; H 3,30%; N 5,59%.

**4.2.2.3. Synteza [Re(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N-O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub> :** W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono [Re(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,54 mmol) i N,O-donorowy ligand (0,4 mmol) w metanolu (90 cm<sup>3</sup>). Mieszaninę reakcyjną gotowano przez 3 godziny po czym dodano NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1,20 mmol) w metanolu (10 cm<sup>3</sup>) i gotowano kolejną godzinę. Otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji.

**4.2.2.3.1. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (41):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu (0,13 g, 0,60 mmol), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) i NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1; *a* = 12,4509(4); *b* = 12,5717(4); *c* = 19,2879(6) Å;  $\alpha$  = 85,767(2);  $\beta$  = 72,646(3);  $\gamma$  = 65,085(3) °; *V* = 2608,84(14) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; *T* = 293(2)K; *R*<sub>I</sub> = 0,0455; *wR*<sub>2</sub> = 0,1151 dla 9148 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

IR (KBr; ν/cm<sup>-1</sup>): 3332(w), 3060(w), 1591(w), 1571(w), 1498(m), 1481(w), 1434(m), 1350(w), 1334(w), 1299(w), 1265(w), 1252(w), 1210(w), 1188(w), 1176(w), 1160(w), 1140(w), 1118(w), 1091(w), 1071(w), 1028(w), 1017(w), 998(w), 905(w), 858(sh), 837(vs), 785(w), 743(m), 693(s), 651(w), 639(w), 615(w), 557(m), 529(sh), 519(s), 512(sh), 496(w), 482(w), 447(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 7,54 (d, 1H, 9,6Hz), 7,41 (s, 2H), 7,39-7,29 (m, 8H), 7,28-7,13 (m, 27H), 7,07 (d, 1H, 11,5Hz), 7,02-6,88 (m, 2H), 2,25 (s, 3H), 2,17 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 162,0; 158,7; 158,5; 155,0; 153,2; 150,9; 149,9; 143,7; 143,2; 140,5; 134,3; 133,8; 133,6; 133,0; 131,9; 131,6; 130,0; 129,6; 129,4; 128,5; 125,6; 122,7; 122,8; 119,9; 116,7; 115,5; 22,3; 20,5 ppm

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>): δ = 25,63; -144,20 ppm.

UV-Vis (MeCN; λ<sub>max</sub> [nm] (ε; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 649 (157); 560 (240); 460 (8770); 399 (22890); 350 (37655); 296 (44001); 220 (141023); 191 (403600).

Analiza elementarna: C<sub>56</sub>H<sub>47</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OP<sub>3</sub>Re (1221,02g/mol): obliczona: C 55,11%; H 3,88%; N 4,59%; wyznaczona: C 55,37%; H 3,94%; N 4,46%

**4.2.2.3.2. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (42):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolu (0,13 g, 0,60 mmol), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,57 g, 0,54 mmol) i NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 70%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 12,4385(5)$ ;  $b = 12,5786(3)$ ;  $c = 19,3735(5)$  Å;  $\alpha = 85,434(2)$ ;  $\beta = 72,484(3)$ ;  $\gamma = 64,975(3)$  °;  $V = 2615,25(14)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0547$ ;  $wR_2 = 0,1237$  dla 9162 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3060(w), 1591(w), 1571(w), 1503(sh), 1497(m), 1481(w), 1434(m), 1350(w), 1334(w), 1311(w), 1299(w), 1284(w), 1265(w), 1252(w), 1210(w), 1189(w), 1176(w), 1161(w), 1140(w), 1119(w), 1090(w), 1073(w), 1028(w), 1017(w), 998(w), 985(w), 905(w), 859(sh), 836(vs), 785(w), 742(m), 694(m), 651(w), 638(w), 614(w), 557(m), 529(w), 519(m), 512(sh), 497(w), 446(w).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 7,91$  (d, 1H, 8,6Hz), 7,64 (t, 1H, 7,5Hz), 7,36 (dd, 8H, 17,2, 10,0Hz), 7,27-7,10 (m, 27H), 6,87 (d, 2H, 8,2Hz), 6,66 (d, 2H, 8,1Hz), 2,33 (s, 3H), 2,18 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 152,9$ ; 151,0; 148,0; 143,8; 142,3; 134,2; 133,7; 133,1; 132,5; 131,6; 131,1; 129,7; 129,1; 128,8; 128,3; 128,0; 127,9; 127,1; 125,9; 122,4; 122,2; 120,3; 116,2; 22,1; 20,5 ppm

<sup>31</sup>P NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 25,61$ ; -144,28 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 658 (163); 568 (245); 460 (8755); 402 (23071); 352 (38253); 296 (43144); 227 (131037); 190 (402592).

Analiza elementarna: C<sub>56</sub>H<sub>47</sub>BrF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OP<sub>3</sub>Re (1264,99g/mol): obliczona: C 53,17%; H 3,74%; N 4,43%; wyznaczona: C 53,41%; H 3,81%; N 4,57%.

**4.2.2.3.3. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (43):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0,14 g, 0,60 mmol), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) i NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 12,2050(4)$ ;  $b = 11,5341(5)$ ;  $c = 36,2386(12)$  Å;  $\beta = 91,344(3)$  °;  $V = 5100,1(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0789$ ;  $wR_2 = 0,1525$  dla 8965 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3058(w), 1622(w), 1591(w), 1560(w), 1482(sh), 1472(m), 1458(sh), 1435(m), 1406(w), 1340(w), 1316(w), 1289(w), 1272(w), 1251(w), 1214(w), 1188(w), 1178(w), 1156(w), 1129(w), 1095(w), 1030(w), 1014(w), 998(w), 973(w), 878(sh), 839(vs), 745(s), 726(sh), 695(s), 623(w), 556(w), 521(s), 511(sh), 494(sh), 456(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 8,17 (dd, 1H, 12,4, 8,0Hz), 8,07 (d, 1H, 8,1Hz), 7,75 (d, 1H, 8,7Hz), 7,37-7,12 (m, 34H), 6,88 (dd, 3H, 16,8, 7,4Hz), 6,75 (d, 2H, 8,2Hz), 2,08 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 165,8; 165,7; 156,7; 151,8; 134,6; 132,9; 132,0; 131,9; 129,3; 129,2; 128,9; 126,9; 125,6; 122,6; 122,5; 120,2; 118,7; 117,4; 21,2 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 25,78; -144,15 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 661 (292); 561 (396); 465 (7326); 398 (18029); 337 (46206); 288 (47041); 252 (68407).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{OP}_3\text{ReS}$  (1267,02g/mol): obliczona: C 55,01%; H 3,71%; N 2,29%; wyznaczona: C 55,39%; H 3,80%; N 2,36%

**4.2.2.3.4.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (44):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0,14 g, 0,60 mmol),  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) i  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ ;  $a = 12,1934(5)$ ;  $b = 11,6623(3)$ ;  $c = 36,0446(12) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 91,283(4)^\circ$ ;  $V = 5124,4(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0525$ ;  $wR_2 = 0,0850$  dla 8996 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3075(sh), 3056(w), 1591(w), 1572(sh), 1560(sh), 1482(sh), 1471(m), 1458(sh), 1442(m), 1436(m), 1405(w), 1378(w), 1339(m), 1329(sh), 1288(w), 1273(w), 1226(w), 1213(w), 1191(w), 1178(w), 1155(w), 1128(w), 1097(w), 1089(w), 1071(w), 1028(w), 1013(w), 998(w), 939(w), 903(w), 878(sh), 838(s), 744(m), 726(sh), 696(m), 661(w), 653(w), 622(w), 573(w), 556(m), 521(m), 511(sh), 493(w), 435(w).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  = 8,07 (d, 1H, 7,9Hz), 7,77 (t, 1H, 8,9Hz), 7,52 (t, 1H, 7,6Hz), 7,40 – 7,29 (m, 8H), 7,29 – 7,13 (m, 26H), 6,88 (dd, 3H, 11,8, 7,9Hz), 6,74 (d, 2H, 8,2Hz), 2,31 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 167,8; 157,6; 149,9; 143,5; 133,8; 131,5; 130,9; 129,8; 129,3; 128,9; 128,5; 128,0; 126,2; 123,5; 123,0; 121,8; 121,2; 118,1; 22,1 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,71; -144,21 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 666 (94); 565 (152); 462 (3656); 405 (11797); 352 (20429); 298 (22638); 252 (41097).

Analiza elementarna:  $C_{56}H_{45}BrF_6N_2OP_3ReS$  (1267,02g/mol): obliczona: C 53,08%; H 3,58%; N 2,21%; wyznaczona: C 53,34%; H 3,63%; N 2,43%

**4.2.2.3.5.  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl(hpbo)(PPh_3)_2]PF_6 \cdot PPh_3$  (45):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (0,13 g, 0,60 mmol),  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_3(PPh_3)_2]$  (0,48 g, 0,54 mmol) i  $NH_4PF_6$  (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 11,7939(7)$ ;  $b = 17,2730(7)$ ;  $c = 18,3327(11)$  Å;  $\alpha = 99,156(4)$ ;  $\beta = 107,652(5)$ ;  $\gamma = 108,436(4)$  °;  $V = 3239,1(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0626$ ;  $wR_2 = 0,1306$  dla 11368 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/cm^{-1}$ ): 3053(w), 1605(w), 1594(w), 1570(w), 1560(w), 1530(w), 1481(m), 1460(w), 1434(m), 1369(w), 1337(w), 1314(w), 1272(w), 1257(w), 1245(w), 1187(w), 1173(w), 1161(w), 1139(w), 1117(w), 1092(w), 1071(w), 1029(w), 1018(w), 998(w), 974(w), 940(w), 921(w), 878(sh), 839(vs), 814(sh), 776(w), 764(sh), 753(sh), 744(s), 694(s), 674(sh), 626(w), 589(w), 557(m), 520(m), 511(sh), 494(m), 448(w), 435(w), 416(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 7,74$  (d, 1H, 8,4Hz), 7,56 (t, 1H, 7,5Hz), 7,40 (d, 9H, 1,3Hz), 7,35 (t, 7H, 7,8Hz), 7,31 – 7,14 (m, 34H), 6,93 (t, 3H, 8,8Hz), 6,76 (d, 2H, 8,2Hz), 2,34 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 163,7$ ; 160,8; 156,5; 155,0; 154,9; 153,8; 147,2; 145,8; 144,4; 142,0; 133,7; 132,5; 132,8; 131,9; 129,7; 128,2; 119,9; 118,5; 112,7; 112,3; 22,1 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 25,85$ ; -6,83; -144,21 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 626 (79); 447 (2896); 366 (12322); 331 (14609); 287 (23730); 249 (43015).

Analiza elementarna:  $C_{74}H_{60}ClF_6N_2O_2P_4Re$  (1468,77g/mol): obliczona: C 60,51%; H 4,12%; N 1,91%; wyznaczona: C 60,85%; H 4,21%; N 1,99 %

**4.2.2.3.6.  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Br(hpbo)(PPh_3)_2]PF_6 \cdot PPh_3$  (46):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolu (0,13 g, 0,60 mmol),  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Br_3(PPh_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) i  $NH_4PF_6$  (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad

otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 11,8734(3)$ ;  $b = 17,2825(5)$ ;  $c = 18,3204(5)$  Å;  $\alpha = 99,237(2)$ ;  $\beta = 92,009(2)$ ;  $\gamma = 108,801(2)$  °;  $V = 3256,39(15)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0473$ ;  $wR_2 = 0,0991$  dla 11445 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3073(sh), 3053(w), 1605(w), 1594(w), 1570(w), 1560(w), 1530(w), 1481(m), 1460(w), 1434(m), 1369(w), 1342(w), 1313(w), 1272(w), 1257(w), 1245(w), 1188(w), 1173(w), 1139(w), 1092(w), 1072(sh), 1028(w), 1017(w), 998(w), 974(w), 940(w), 921(w), 878(sh), 839(vs), 813(sh), 776(w), 763(sh), 753(sh), 744(s), 694(s), 674(sh), 651(w), 625(w), 589(w), 557(m), 520(m), 511(sh), 494(w), 447(w), 436(w), 419(w).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta = 7,59$  (dd, 2H, 17,9, 9,6Hz), 7,40 (s, 7H), 7,35 (t, 6H, 7,4Hz), 7,22 (dt, 33H, 14,7, 9,8Hz), 7,11 (s, 3H), 7,05 – 6,87 (m, 5H), 6,72 (d, 1H, 8,4), 2,34 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 162,9$ ; 160,9; 152,7; 148,3; 142,2; 133,9; 133,5; 132,7; 132,5; 131,9; 129,3; 129,2; 128,9; 120,9; 119,9; 118,3; 112,6; 22,0 ppm

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 25,74$ ; -6,83; -144,21 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 637 (235); 440 (8161); 357 (24020); 325 (28628); 278 (44075); 240 (73976); 212 (161237).

Analiza elementarna: C<sub>74</sub>H<sub>60</sub>BrF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Re (1513,23g/mol): obliczona: C 58,73%; H 4,00%; N 1,85%; wyznaczona: C 58,94%; H 3,89%; N 1,78%.

**4.2.2.3.7. [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>·PPh<sub>3</sub> (47):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0.13 g, 0.60 mmol), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,48 g, 0,54 mmol) i NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu (100 cm<sup>3</sup>). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 80%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*-1;  $a = 11,7006(4)$ ;  $b = 17,3771(5)$ ;  $c = 18,3517(5)$  Å;  $\alpha = 98,845(2)$ ;  $\beta = 108,221(3)$ ;  $\gamma = 107,706(3)$  °;  $V = 3246,13(17)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)$ K;  $R_I = 0,0495$ ;  $wR_2 = 0,0975$  dla 11383 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ ,

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3359(w), 3053(w), 1601(w), 1592(w), 1566(w), 1536(w), 1483(s), 1462(w), 1449(w), 1434(m), 1388(w), 1331(w), 1308(w), 1286(w), 1255(m), 1188(w),

1173(w), 1157(w), 1142(w), 1118(w), 1092(m), 1070(w), 1040(w), 1028(w), 1017(w), 998(w), 947(w), 920(w), 908(w), 843(vs), 814(sh), 763(sh), 753(sh), 743(s), 694(s), 670(sh), 651(w), 629(w), 585(w), 557(m), 520(m), 511(sh), 494(w), 447(w), 438(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 13,40 (s, 1H), 7,66 – 7,59 (m, 5H), 7,59 – 7,52 (m, 3H), 7,46 – 7,38 (m, 6H), 7,31 (t, 9H, 7,3 Hz), 7,27 – 7,18 (m, 17H), 7,14 (t, 13H, 7,6 Hz), 6,88 (d, 2H, 8,3 Hz), 6,69 (d, 2H, 8.3 Hz), 2,28 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 160.1, 158.9, 153.1, 151.5, 150.3, 149.4, 147.5, 143.2, 142.5, 140.8, 140.4, 139.9, 133.9, 133.8, 133.7, 133.6, 133.3, 132.6, 132.5, 131.9, 131.2, 130.8, 130.1, 129.6, 129.2, 129.1, 128.7, 128.5, 128.3, 127.7, 126.6, 125.6, 125.3, 125.1, 124.2, 123.9, 121.3, 121.2, 119.9, 119.6, 118.4, 117.6, 114.0, 113.5, 112.9, 21.9 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,71; -6,80; -144,23 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 671 (314); 584 (326); 440 (16101); 330 (56260); 290 (72632); 249 (182222); 199 (657403).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{OP}_4\text{Re}$  (1467,79g/mol): obliczona: C 60,55%; H 4,18%; N 2,86%; wyznaczona: C 60,65%; H 4,21%; N 2,99 %

**4.2.2.3.8.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$  (48):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0,13 g, 0,60 mmol),  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,57 g, 0,54 mmol) i  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,19 g, 1,20 mmol) w metanolu ( $100 \text{ cm}^3$ ). Brązowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a = 11,7904(3)$ ;  $b = 17,3640(6)$ ;  $c = 18,3677(7) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 99,025(3)$ ;  $\beta = 107,898(3)$ ;  $\gamma = 108,209(3)^\circ$ ;  $V = 3263,48(19) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $T = 293(2)\text{K}$ ;  $R_1 = 0,0477$ ;  $wR_2 = 0,1256$  dla 11230 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3405(w), 3018(w), 1623(w), 1599(m), 1560(w), 1556(w), 1529(w), 1475(s), 1459(sh), 1444(m), 1437(sh), 1390(w), 1328(w), 1306(w), 1281(w), 1274(w), 1249(m), 1133(m), 1093(w), 1037(w), 1013(w), 998(w), 986(w), 945(w), 908(w), 874(sh), 864(w), 839(m), 827(sw), 810(w), 746(m), 708(w), 693(m), 669(w), 623(w), 561(w), 527(m), 510(w), 496(w), 447(w), 436(w), 419(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 13,45 (s, 1H), 7,61 – 7,55 (m, 5H), 7,50 – 7,48 (m, 3H), 7,46 – 7,35 (m, 6H), 7,31 (t, 9H, 7,5 Hz), 7,25 – 7,16 (m, 17H), 7,10 (t, 13H, 7,4 Hz), 6,78 (d, 2H, 8,4 Hz), 6,62 (d, 2H, 8.3 Hz), 2,26 (s, 3H).



$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 158,4; 156,8; 156,4; 154,5; 152,1; 151,8; 149,9; 147,6; 139,0; 137,6; 137,2; 136,4; 133,7; 133,6; 132,5; 132,2; 129,8; 129,2; 128,9; 128,8; 126,8; 126,6; 122,7; 120,3; 119,5; 117,6; 113,0; 21,2 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,26; -6,72; -144,13 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 591 (245); 479 (1270); 319 (23887); 286 (26722); 210 (78838).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{74}\text{H}_{61}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{OP}_3\text{Re}$  (1561,19g/mol): obliczona: C 56,92%; H 3,93%; N 2,69%; wyznaczona: C 57,05%; H 3,89%; N 2,70%.

**4.2.2.4. Synteza  $[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]^+$**  : W kolbie okrągłodennej o pojemności 250  $\text{cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono  $[\text{Re}(\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,54 mmol) i N,O-donorowy ligand (1,62 mmol) w metanolu (90  $\text{cm}^3$ ). Mieszaninę reakcyjną gotowano przez 6 godzin, po czym otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i pozostawiono do powolnej krystalizacji.

**4.2.2.4.1.  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4\cdot\text{MeOH}$  (49):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu (0,24 g, 1,62 mmol) i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  (0,54 mmol) w metanolu (90  $\text{cm}^3$ ). Lazurowy krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 45%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna  $P-1$ ;  $a$  = 11,9575(4);  $b$  = 12,4616(6);  $c$  = 15,0615(5) Å;  $\alpha$  = 105,450(3);  $\beta$  = 104,453(3);  $\gamma$  = 96,177(3) °;  $V$  = 2057,99(14) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 2;  $T$  = 293(2)K;  $R_I$  = 0,0402;  $wR_2$  = 0,0810 dla 7234 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 3401(br), 3055(w), 2966(w), 2897(w), 2638(w), 1620(w), 1592(m), 1549(w), 1460(m), 1455(m), 1434(s), 1387(w), 1327(w), 1273(m), 1217(w), 1096(m), 1077(m), 1043(m), 1023(s), 916(vs), 850(w), 824(m), 744(s), 695(s), 649(w), 636(w), 590(m), 528(s), 511(m), 455(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 13,99 (s, 1H), 13,04 (s, 1H), 7,68–7,50 (m, 12H), 7,40–7,18 (m, 13H), 7,08–6,80 (m, 5H), 6,39 (m, 2H), 5,94 (m, 2H), 3,17(s, 3H), 2,14 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 139,9; 134,0; 133,9; 133,1; 132,6; 132,5; 131,9; 131,8; 131,2; 130,9; 130,3; 129,3; 129,1; 129,0; 128,9; 123,3; 50,3; 18,7 ppm

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,65 ppm.

UV-Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 809 (160); 616 (265); 325 (19860); 267 (34920); 227 (76240); 209 (119040); 191 (60345).

Analiza elementarna:  $C_{43}H_{36}N_6O_6PRe_2$  (1136,15g/mol): obliczona: C 45,46%; H 3,19%; N 7,40%; wyznaczona: C 44,94%; H 3,14%; N 7,18%.

**4.2.2.4.2.  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]Cl$  (50):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0,34 g, 1,62 mmol) i  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_3(PPh_3)_2]$  (0,48g, 0,54 mmol) w metanolu (90 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 70%.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna  $Pna2_1$ ;  $a = 21,254(4)$ ;  $b = 10,124(2)$ ;  $c = 20,177(4)$  Å;  $V = 4341,3(15)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)K$ ;  $R_I = 0,0376$ ;  $wR_2 = 0,0961$  dla 6794 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/cm^{-1}$ ): 3434(w), 3050(w), 1626(w), 1603(w), 1564(w), 1536(w), 1513(w), 1483(m), 1462(w), 1450(w), 1437(m), 1398(sh), 1309(w), 1277(w), 1259(w), 1168(w), 1119(w), 1090(w), 1069(w), 1027(w), 995(w), 910(w), 893(sh), 810(w), 798(sh), 748(m), 722(s), 694(m), 666(sh), 541(vs).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta = 13,70$  (s, 2H), 8,07 (t, 3H), 7,85–7,70(m, 9H), 7,51–7,41 (m, 14H), 7,40–7,28 (m, 2H), 7,22–7,04 (m, 5H), 6,96 (t, 1H), 5,98 (d, 1H), 2,21 (s, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 158,6$ ; 157,9; 152,7; 151,8; 147,9; 145,8; 144,3; 144,2; 137,5; 137,1; 133,4; 133,1; 132,9; 132,7; 132,5; 131,7; 131,4; 130,0; 129,9; 125,5; 123,6; 123,2; 121,7; 119,9; 118,5; 118,4; 115,3; 113,6; 113,1; 111,9; 21,1 ppm.

<sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>- $d_6$ ):  $\delta = 25,67$  ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{max}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>])): 586 (500); 331 (5100); 315 (8900); 297 (9100); 201 (35500).

Analiza elementarna:  $C_{51}H_{40}N_5O_2PclRe$  (1007,50g/mol): C 60,80%; H 4,00%; N 6,95%; wyznaczona: C 60,46%; H 3,92%; N 6,89%.

**4.2.2.4.3.  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]Br$  (51):** Związek otrzymano zgodnie z opisanym wyżej przepisem ogólnym, poprzez zastosowanie 2-(hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0,34 g, 1,62 mmol) i  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Br_3(PPh_3)_2]$  (0,57g, 0,54 mmol) w metanolu (90 cm<sup>3</sup>). Zielony krystaliczny osad otrzymany poprzez powolną krystalizację z metanolu przesączono i suszono na powietrzu. Produkt otrzymano z wydajnością 75%.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna  $Pna2_1$ ;  $a = 21,220(4)$ ;  $b = 10,136(2)$ ;  $c = 20,196(4)$  Å;  $V = 4344,0(15)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 293(2)K$ ;  $R_I = 0,0405$ ;  $wR_2 = 0,1212$  dla 7572 refleksów o  $I > 2\sigma(I)$ .

IR (KBr;  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3433(w), 2951(w), 1619(w), 1601(m), 1562(w), 1530(w), 1477(s), 1446(s), 1395(w), 1379(w), 1329(w), 1314(m), 1267(w), 1249(m), 1175(w), 1133(w), 1094(w), 1038(w), 1011(w), 863(w), 810(w), 745(s), 693(m), 625(w), 561(w), 527(m), 510(w).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm):  $\delta$  = 13,72 (s, 2H), 8,07 (t, 3H), 7,90–7,70(m, 9H), 7,71–7,43 (m, 14H), 7,41–7,27 (m, 2H), 7,27–7,00 (m, 5H), 6,96 (t, 1H), 5,98 (d, 1H), 2,21 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 158,5; 157,8; 152,6; 151,9; 147,9; 145,8; 144,2; 137,5; 137,0; 133,4; 133,1; 132,9; 132,5; 131,7; 131,8; 130,0; 129,8; 125,5; 123,6; 123,7; 121,7; 119,9; 119,6; 118,5; 118,4; 115,3; 113,6; 113,1; 111,9; 21,1 ppm.

$^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ - $d_6$ ):  $\delta$  = 25,57 ppm.

UV–Vis (MeCN;  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ; [ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])): 604 (515); 370 (2270); 313 (2125); 295 (8920); 202 (38150).

Analiza elementarna:  $\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{O}_2\text{PBrRe}$  (1051,96g/mol): C 58,23%; H 3,83%; N 6,66%; wyznaczona: C 58,39%; H 3,76%; N 6,74%.

### 4.3. Metody analizy związków koordynacyjnych renu(V)

#### 4.3.1. Badania strukturalne

Strukturę krystaliczną oraz cząsteczkową imidowych związków koordynacyjnych renu(V) określono za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Refleksy dla monokryształów otrzymanych związków zebrano w temperaturze pokojowej przy użyciu wyposażonego w detektor CCD dyfraktometru Gemini<sup>TM</sup> A Ultra firmy Oxford Diffraction, przy zastosowaniu promieniowania  $\text{MoK}_\alpha$  o długości fali  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym. Lorentza, polaryzacyjną oraz empiryczną poprawkę na absorpcję zastosowano z wykorzystaniem programu SCALE3 ABSPACK [103]. W celu uzyskania przybliżonego modelu struktury w obliczeniach wykorzystano metodę Pattersona – metodę ciężkiego atomu. Położenie wszystkich atomów, z wyłączeniem atomów wodoru, udokładniono anizotropowo, przy zastosowaniu opartej na  $F^2$  pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów. Atomy wodoru z kolei zostały założone w sposób geometryczny, z odległościami odpowiednio: 0,93 Å od atomów węgla –CH, 0,97 Å od atomów węgla –CH<sub>2</sub>, 0,96 Å od atomów węgla –CH<sub>3</sub> i 0,86 Å od atomów azotu –NH. Następnie udokładniono je jako „jeżdżący model” (riding model), traktując ich przesunięcie analogicznie do przesunięcia atomu, z którym są związane. Izotropowe czynniki atomów wodoru określono jako 1,2 (dla –CH, –CH<sub>2</sub> i –NH) lub 1,5 (dla –CH<sub>3</sub>, –OH) ekwiwalentnych czynników temperaturowych atomów, z którymi są związane. Ważony czynnik zgodności (wR) oraz dokładność dopasowania (S) oparte zostały na  $F^2$ , natomiast konwencjonalny czynnik (R) – na F. Do obliczeń wykorzystano programy pakietu SHELX [97].

#### 4.3.2. Badania spektroskopowe

Widma w podczerwieni otrzymanych związków zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet iS5, w zakresie od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ , w postaci pastylek z bromku potasu. Elektronowe widma absorpcyjne zarejestrowano w roztworze, z użyciem metanolu bądź acetonitrylu jako rozpuszczalnika, na spektrofotometrze Nicolet Evolution 220, w zakresie od 190 do 1100 nm. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego zarejestrowano w temperaturze pokojowej, na spektrometrze Bruker Avance 500 NMR, przy częstotliwości rezonansu odpowiednio 500 MHz dla widm  $^1\text{H}$  NMR, 125 MHz dla widm  $^{13}\text{C}$  NMR i 162

MHz dla widm  $^{31}\text{P}$  NMR. Widma zarejestrowano w rozpuszczalnikach deuterowanych – chloroformie ( $\text{CDCl}_3$ ) i dimetylosulfotlenku ( $\text{DMSO-d}_6$ ), a ich sygnały w widmach rezonansu protonowego występują odpowiednio przy 7,26 i 2,54 ppm. W widmach rezonansu protonowego i węglowego jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS), a w widmach rezonansu fosforowego 85% kwas fosforowy(V) –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Analizę elementarną wykonano na aparacie PerkinElmer 2400.

#### 4.3.3. Badania aktywności katalitycznej

##### a) reakcja syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny

Jako układ modelowy wybrano reakcję aniliny (0,5 mmol, 49  $\mu\text{L}$ ) i diazoctanu etylu (0,5 mmol, 53  $\mu\text{L}$ ) w obecności katalizatora renowego  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; 0,0034 mmol), prowadzoną w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  przez 24 godziny. Badania reakcji katalitycznych prowadzone były w różnych rozpuszczalnikach polarnych takich jak: aceton, dichlorometan, chloroform, metanol, acetonitryl, DMF i nitrometan, a także w toluenie lub bez rozpuszczalnika. Reakcje prowadzono w obecności powietrza lub w atmosferze gazu obojętnego. Dodatkowo, celem zbadania wpływu różnorodnych czynników na wydajność reakcji katalitycznej, reakcje prowadzono także w polu mikrofalowym (30W,  $70^\circ\text{C}$ , 30 min), z użyciem nadmiaru katalizatora renowego oraz w temperaturze pokojowej. Przebieg reakcji monitorowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej i/lub gazowo-cieczowej. Otrzymany surowy produkt oczyszczano za pomocą chromatografii kolumnowej (żel krzemionkowy, mieszanina heksan-octan etylu). Produkty charakteryzowano metodami spektroskopowymi.

##### b) reakcje utleniania

Badaniom zostały poddane reakcje utleniania cyklicznych, liniowych i rozgałęzionych alkanów, cykloheksenu oraz cykloheksanolu za pomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% wodny roztwór) lub wodoronadtlenku *ter*-tbutylu – TBHP (70% wodny roztwór) w obecności katalizatorów renowych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{pyz-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  oraz  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{ind-3-COO})(\text{PPh}_3)]$ . Reakcje prowadzone były na powietrzu w cylindrycznych zbiornikach firmy Pyrex wyposażonych w termostat i energicznie mieszane. Katalizatory wprowadzano do układu reakcyjnego w postaci roztworów w acetonitrylu, a reakcje prowadzone były w łagodnych warunkach, w temperaturze  $50\text{--}70^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu reakcji do układów dodawano nadmiar  $\text{PPh}_3$  w postaci stałej, w celu redukcji powstałych wodoronadtlenków

alkilów. Skład ilościowy i jakościowy otrzymanego produktu badano dwukrotnie, przed i po dodaniu  $\text{PPh}_3$ , za pomocą chromatografu gazowego Clarus 500 firmy Perkin-Elmer wyposażonego w kolumnę kapilarną BP-20 (SGE) oraz chromatografu gazowego Clarus 600 firmy Perkin-Elmer wyposażonego w spektrometr masowy Clarus 600C z kolumną kapilarną BPX5 (SGE).

Aktywność katalityczną związków:  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$  zbadano względem reakcji utleniania alkoholi w acetonitrylu, z użyciem wodoronadtlenku *tert*-butylu – TBHP (70% wodny roztwór). Reakcje prowadzone były na powietrzu w cylindrycznych zbiornikach firmy Pyrex wyposażonych w termostat i energicznie mieszane, a całkowita objętość roztworu wynosiła 2-5 mL. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano w określonych odstępach czasu, po dodatku nadmiaru  $\text{PPh}_3$ , a stężenie acetofenonu mierzono przy użyciu spektroskopii  $^1\text{H}$  NMR (Bruker AMX-400, 400 MHz). Detekcja i oznaczenie ilościowe uzyskanych produktów reakcji katalitycznej zostały wykonane na drodze pomiaru powierzchni pików odpowiadających grupie metylowej w acetofenonie (2,6 ppm). Produkty uzyskane z utleniania oktanoli analizowano metodą chromatografii gazowej (chromatograf-3700, kolumna kapilarna z topionej krzemionki FFAP/OV-101 20/80 w/w, 30 m  $\times$  0,2 mm  $\times$  0,3  $\mu\text{m}$ , hel jako gaz nośny).

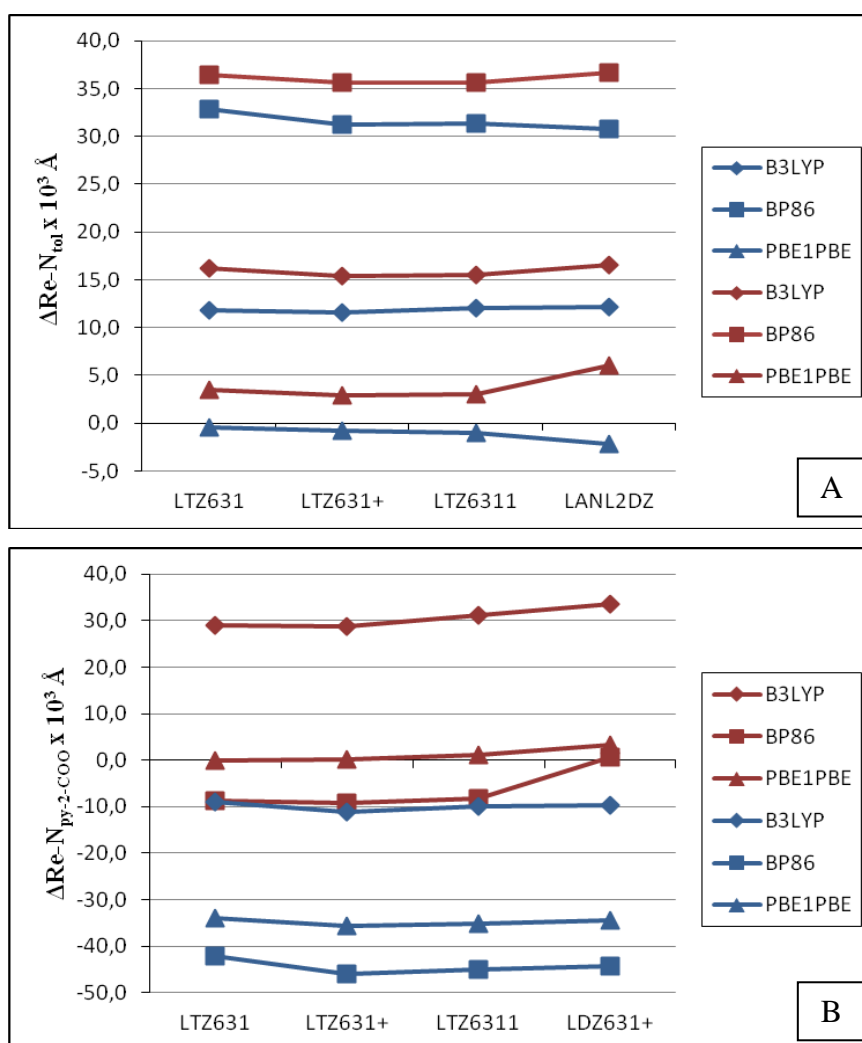
#### 4.3.4. Obliczenia teoretyczne

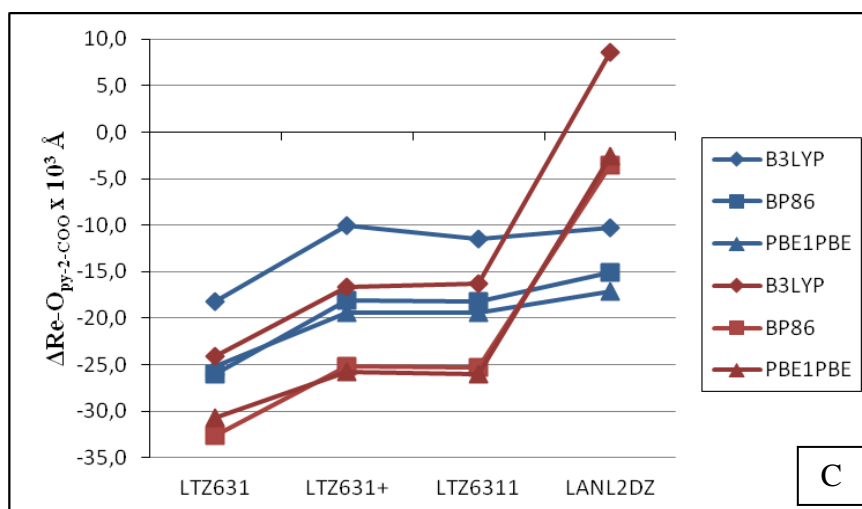
Obliczenia teoretyczne metodą DFT (Density Functional Theory) wykonano we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym (WCSS) przy użyciu pakietu programów Gaussian03 [104] i Gaussian09 [105]. W celu wybrania optymalnego zestawu funkcjonału oraz bazy, najlepiej opisującego geometrię związków koordynacyjnych  $\text{renu}(\text{V})$  z ligandem imidowym, przetestowano kombinację trzech funkcjonałów z czterema zestawami baz, a jako związki modelowe wykorzystano związki  $\text{renu}(\text{V})$  z kwasem 2-pirydynokarboksylowym: *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  i *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ . Użyto dwa rodzaje funkcjonałów: jeden wykorzystujący metodę GGA (Generalized Gradient Approximation) - funkcjonał BP86 i dwa wykorzystujące hybrydową metodę GGA (HGGA) – B3LYP i PBE1PBE; użyte bazy opisane zostały w tabeli 4.1. Wyniki obliczeń optymalizacji geometrii obu związków, w porównaniu z danymi eksperymentalnymi, zostały zebrane w materiałach dodatkowych, w tabeli S1. Na wykresie 4.1. przedstawiono odchylenia wartości obliczonych długości wiązań

Re-N<sub>imido</sub>, Re-N<sub>py-2-COO</sub> oraz Re-O<sub>py-2-COO</sub> od wyznaczonych eksperymentalnie. Na każdym wykresie zestawiono dane dla izomeru *cis* (kolor brązowy) i izomeru *trans* (kolor niebieski).

**Tabela 4.1.** Zestawy baz, użyte do opisu elektronów walencyjnych związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym.

Baza	Re	N	O	C	H	Cl	P
LTZ631	LANL2TZ(f)	6-31G*	6-31G*	6-31G*	3-21G*	6-31+G*	6-31+G*
LTZ631+	LANL2TZ(f)	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G*	6-31++G**	6-31+G*	6-31+G*
LTZ6311	LANL2TZ(f)	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G*
LDZ631+	LANL2DZ	6-31+G**	6-31+G**	6-31G*	6-31G	6-31+G**	6-31+G**





**Wykres 4.1.** Porównanie wyznaczonej eksperymentalnie i obliczonej przy pomocy zestawu czterech baz i trzech funkcjonałów długości wiązania Re-N<sub>imido</sub> (A), Re-N<sub>py-2-COO</sub> (B) oraz Re-O<sub>py-2-COO</sub> (C) dla *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (niebieski) i *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (brązowy).

Wszystkie zbadane układy funkcjonał/baza wykazują akceptowalne różnice pomiędzy obliczonymi a eksperymentalnymi danymi geometrycznymi. Największe odchylenia od danych eksperymentalnych występują dla funkcjonału BP86, natomiast geometrię zarówno izomeru *cis* jak i *trans* najlepiej opisywały obliczenia z wykorzystaniem funkcjonału PBE1PBE. Teoretyczna długość wiązania Re-N<sub>imido</sub>, opisana za pomocą funkcjonału PBE1PBE, różni się o wartość mniejszą niż 0,003 Å od wartości zmierzonej eksperymentalnie, podczas gdy w przypadku pozostałych funkcjonałów różnice są większe i wynoszą: od 0,009 do 0,014 Å dla funkcjonału B3LYP i od 0,030 do 0,033 Å dla BP86. Również długości wiązań Re-N<sub>py</sub> oraz Re-O we wszystkich trzech przypadkach są dobrze odwzorowane, a różnice od wartości eksperymentalnych wynoszą od -0,004 do -0,035 Å dla długości wiązania Re-N<sub>py</sub> i od -0,017 do -0,037 Å dla długości wiązania Re-O. Większe odchylenia występują w przypadku długości wiązań Re-Cl, jednak są one nadal akceptowalne.

Ostatecznie do optymalizacji geometrii badanych związków koordynacyjnych renu(V) wybrano najlepiej odwzorowujący wiązanie imidowe funkcjonał hybrydowy PBE1PBE – hybryda funkcjonału stworzonego w 1996 przez Perdew’a, Burke’a i Ernzerhof’a [106] przekształconego przez Adamo [107]. Dla atomu renu zastosowano bazę LANL2TZ(f) (*Los Alamos National Laboratory 2-triple-z*) [108] z dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi *f* [109], dla atomów węgla, azotu, tlenu, siarki, fosforu, chloru, bromu i fluoru – bazę 6-31+G\*, a dla atomów wodoru 6-31++G\*\* [110-114].



Dla analogów chlorkowych otrzymanych związków renu(V) przeprowadzono obliczenia widm oscylacyjnych, potwierdzające, iż zoptymalizowana geometria związków odpowiada globalnemu minimum energii.

Po uprzedniej optymalizacji geometrii przeprowadzono także obliczenia absorpcyjnych widm elektronowych, wykorzystując do tego celu zależną od czasu metodę DFT (Time Dependent Density Functional Theory – TDDFT) [115]. W obliczeniach uwzględniono efekt rozpuszczalnika, poprzez zastosowanie modelu PCM (Polarizable Continuum Model), dla jednego z dwóch rozpuszczalników: CH<sub>3</sub>CN ( $\epsilon = 35,688$ ) lub CH<sub>3</sub>OH ( $\epsilon = 32,613$ ) [116-119].

Dodatkowo, dla opisu natury wiązania Re-N<sub>imido</sub> oraz różnic pomiędzy izomerami *cis* i *trans* związków o wzorze ogólnym [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br; (N-O) – kleszczowy ligand N,O-donorowy), przeprowadzono analizę naturalnych orbitali wiązań przy zastosowaniu programu NBO 5.0 [120, 121].

## 5. Prezentacja i dyskusja wyników

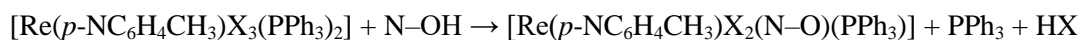
### 5.1. Metody otrzymywania związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym

Syntezy imidowych związków koordynacyjnych renu(V) z ligandami N,O-donorowymi wykonano w oparciu o [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br). Reakcje prowadzone były w stosunkach stechiometrycznych prekursora do liganda wynoszących 1:1,5 lub 1:3, poprzez gotowanie mieszaniny reakcyjnej w kolbie okrągłodennej, pod chłodnicą zwrotną, niekiedy z dodatkiem NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, a jako rozpuszczalniki wykorzystano metanol lub acetonitryl. Celem różnych warunków przeprowadzonych syntez było zbadanie ich wpływu na kierunek prowadzonych reakcji.

Jako ligandy N,O-donorowe zastosowano następujące związki N-heterocykliczne: 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazol, 2-(hydroksymetylo)-benzotiazol, 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazol, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol, 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazol, kwas pirydyno-2-karboksylowy, kwas indazolo-3-karboksylowy, kwas pirazyno-2-karboksylowy, kwasu chinolino-2-karboksylowy, kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy, kwas izochinolino-1-karboksylowy. Wzory strukturalne tych ligandów przedstawiono w tabeli 5.1. Ze względu na typ donorowego atomu tlenu zostały one podzielone na trzy grupy: ligandy N,O-donorowe z alkoholową, fenolową i

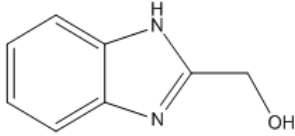
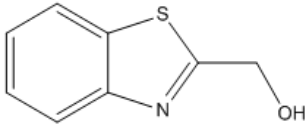
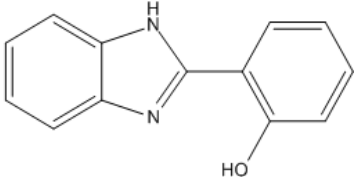
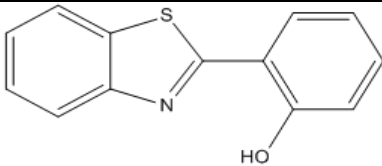
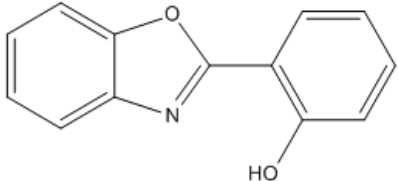
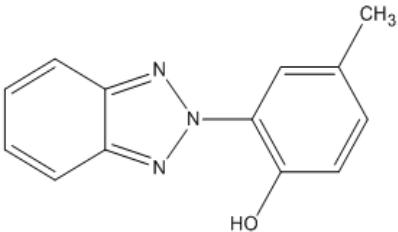
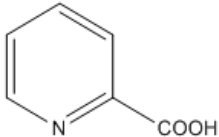
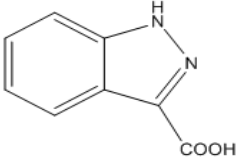
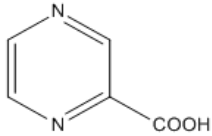
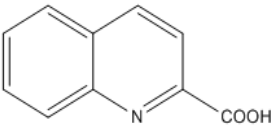
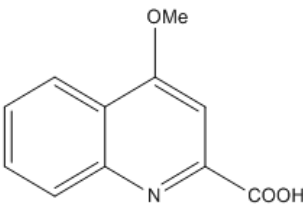
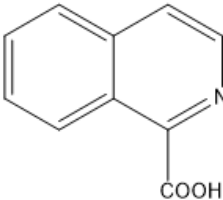
karboksylową grupą hydroksylową. Z kolei donorowe atomy azotu pochodzą z różnych pierścieni N-heterocyklicznych, takich jak: benzimidazol, benzotiazol, benzoksazol, benzotriazol, pirydyna, pirazyna, indazol i chinolina.

Badania pokazały, że reakcje ligandów N,O-donorowych z prekursorem  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  prowadzone w acetonitrylu przebiegają zawsze według równania:

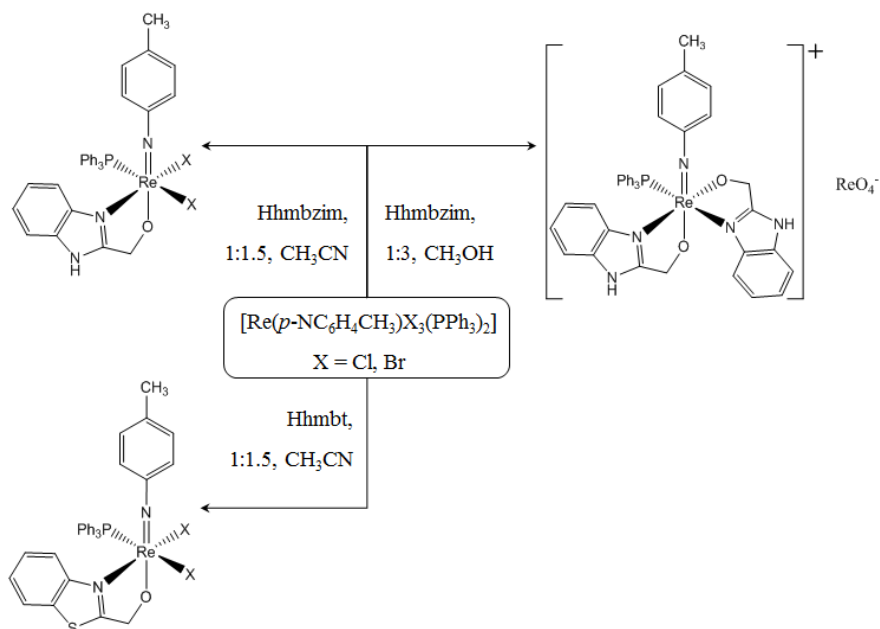


Produktami tych reakcji są izomery *cis*, *trans* lub mieszaniny izomerów, w zależności od zastosowanego liganda. Reakcje prowadzone w metanolu z kolei prowadzą do pięciu różnych produktów: izomerów *cis* i izomerów *trans* o wzorze  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ , związków kationowych z dwiema cząsteczkami liganda  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  lub z jedną  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ . Dla większej przejrzystości zależności syntetyczne omówię dla każdej z trzech grup ligandów osobno.

**Tabela 5.1.** Wzory strukturalne ligandów N,O-donorowych.

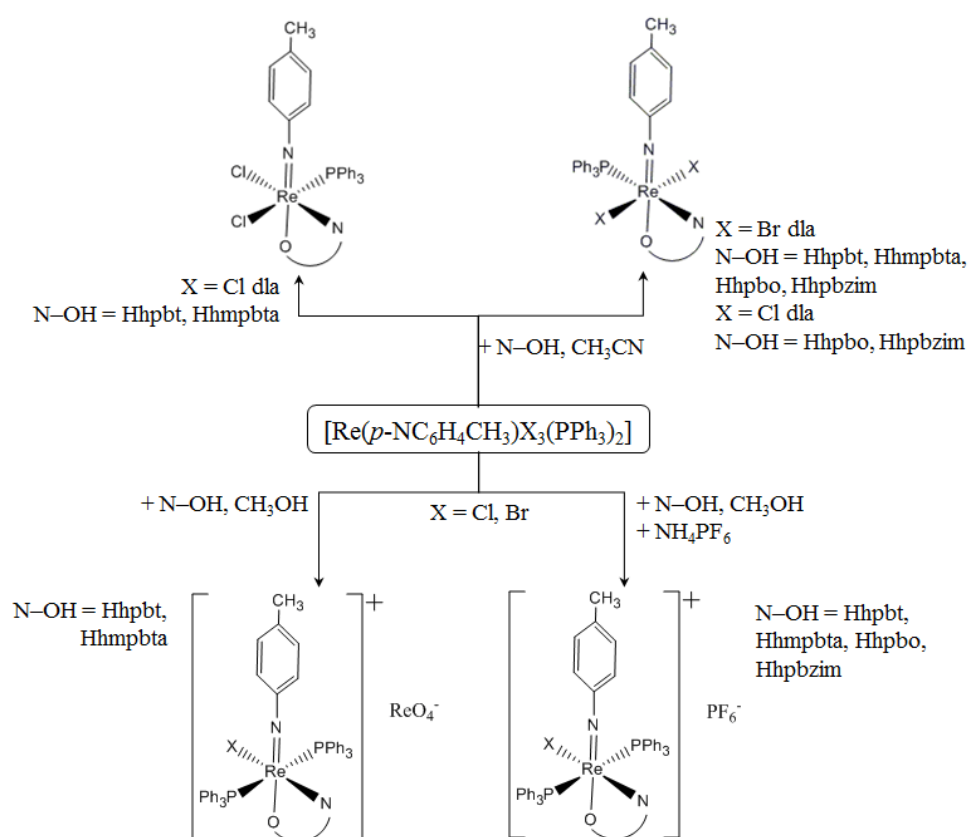
<b>Ligandy N,O-donorowe zawierające alkoholową grupę hydroksylową</b>	
	
2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazol (Hhmbzim)	2-(hydroksymetylo)benzotiazol (Hhmbt)
<b>Ligandy N,O-donorowe zawierające fenolową grupę hydroksylową</b>	
	
2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazol (Hhpbzim)	2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol (Hhpbzt)
	
2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol (Hhpbo)	2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)-benzotriazol (Hhmpbta)
<b>Ligandy N,O-donorowe zawierające karboksylową grupę hydroksylową</b>	
	
kwas pirydyno-2-karboksylowy (py-2-COOH)	kwas indazolo-3-karboksylowy (ind-3-COOH)
	
kwas pirazyno-2-karboksylowy (pyz-2-COOH)	kwasu chinolino-2-karboksylowy (quin-2-COOH)
	
kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy (4-MeO-quin-2-COOH)	kwas izochinolino-1-karboksylowy (isoquin-1-COOH)

Reakcje z ligandami N,O-donorowymi zawierającymi alkoholową grupę hydroksylową, przebiegają podobnie w przypadku 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu jak i 2-(hydroksymetylo)benzotiazolu. Prowadzone w acetonitrylu dały produkty z jedną cząsteczką liganda N,O-donorowego w sferze koordynacyjnej, zarówno gdy reakcja prowadzona była w stosunku stechiometrycznym prekursora imidowego do liganda równym 1:1,5 jak i 1:3. Zastosowanie obu prekursorów, chlorkowego i bromkowego, pozwoliło otrzymać jedynie produkty z ligandami halogenowymi znajdującymi się w pozycji *cis* względem siebie – *cis*-(X,X)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (X = Cl, Br; (N-O) = hmbzim, hmbt). Z kolei reakcje z 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem prowadzone w metanolu, w stosunku stechiometrycznym 1:3, przy zastosowaniu obu prekursorów, dały produkt z dwoma cząsteczkami liganda N,O-donorowego w sferze koordynacyjnej, w którym rolę przeciwjonu odgrywa anion renianowy(VII) ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> – [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>] (Rysunek 5.1.). W wyniku analogicznych reakcji z 2-(hydroksymetylo)benzotiazolem, uzyskano trudno rozpuszczalny niekryształiczny produkt, którego struktura krystalograficzna nie została potwierdzona. Mechanizm powstawania ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> nie jest dokładnie znany, mimo iż tworzenie się jonu renianowego(VII) jest częstym zjawiskiem w chemii koordynacyjnej renu(V). Przypuszczalnie powstaje on na skutek procesów utleniania i hydrolizy zachodzących w obecności wody.



**Rysunek 5.1.** Reaktywność  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wobec 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu i 2-(hydroksymetylo)benzotiazolu.

Inne zależności dostrzeżono w przypadku reakcji z ligandami zawierającymi fenolową grupę hydroksylową. W tym wypadku, reakcje prowadzone w acetonitrylu prowadziły do powstania izomeru *cis* bądź *trans*, w zależności od zastosowanego liganda N,O-donorowego i halogenowego prekursora. Izomery *cis* otrzymano jedynie w przypadku: analogów chlorkowych z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem i 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolem. Izomery *trans* z kolei otrzymano w reakcji analogów chlorkowych z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem, i analogów bromkowych z: 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolem, 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolem.

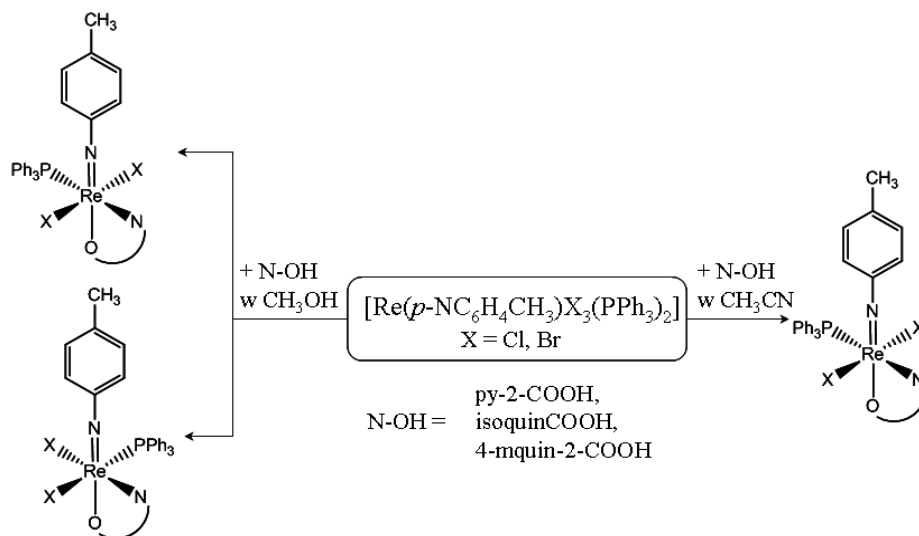


**Rysunek 5.2.** Reaktywność  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wobec ligandów N,O-donorowych z fenolową grupą hydroksylową.

Z kolei reakcje prowadzone w metanolu, bez względu na stosunek stechiometryczny prekursora imidowego do liganda, w każdym z przypadków prowadziły do kationowego produktu z jedną cząsteczką liganda w sferze koordynacyjnej  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . W wyniku reakcji z 2-(2'-hydroksy-5'-metylofenylo)benzotriazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem otrzymano produkty, w których rolę przeciwjonu odgrywa

anion renianowy(VII), jednak wydajność tych reakcji była niska. W celu jej zwiększenia, na etapie syntezy do układu reakcyjnego dodano  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  w trzykrotnym nadmiarze, dzięki czemu otrzymano związki koordynacyjne z anionem  $\text{PF}_6^-$ , pełniącym rolę przeciwjonu, z wydajnością sięgającą 85%.

Ciekawym wyjątkiem jest reakcja prekursora imidowego z 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem prowadzona w metanolu, w stosunku stechiometrycznym prekursora do liganda równym 1:3. Jest to jedyny przypadek gdy reakcja z ligandem zawierającym fenolową grupę hydroksylową pozwoliła mi uzyskać produkt dwupodstawiony cząsteczką liganda  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ . Reakcja ta przebiega analogicznie jak w przypadku 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu, jako produkt dając kationowy związek koordynacyjny z dwiema cząsteczkami liganda. W tym przypadku rolę przeciwjonu odgrywa anion halogenowy. Warto tutaj nadmienić, że podobnie ligandy te reagują z analogicznymi oksozwiązkami renu(V)  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). W przypadku reakcji z 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem, synteza prowadzona w acetonitrylu prowadzi do otrzymania izomerów *cis*-(X,X)- $[\text{ReOX}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$ , natomiast prowadzona w metanolu daje produkt z dwoma cząsteczkami pochodnej benzimidazolu w sferze koordynacyjnej:  $[\text{ReO}(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$  [122]. Z kolei w reakcji z 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem w acetonitrylu otrzymano mieszaninę izomerów *cis* i *trans*  $[\text{ReOX}_2(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)]$ , natomiast produkt dwupodstawiony otrzymano w reakcji prekursora arsynowego  $[\text{ReOBr}_3(\text{AsPh}_3)_2]$ , w mieszaninie acetonitrylu z metanolem, w postaci związku o wzorze  $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpb})_2]\cdot\text{MeCN}$  [123].

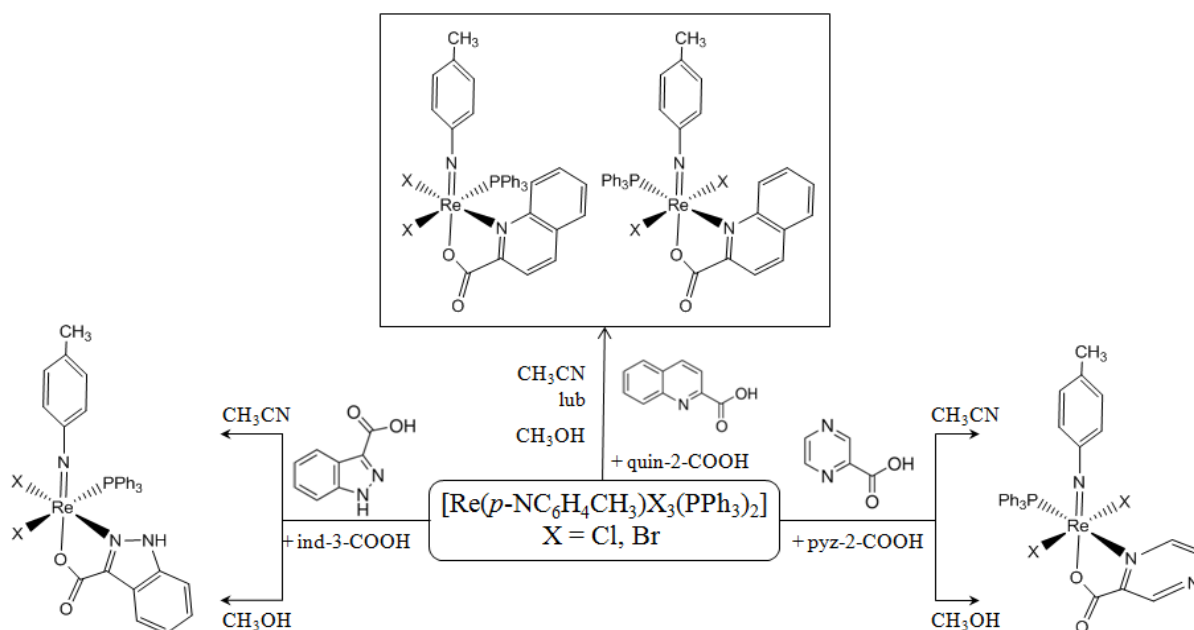


**Rys. 5.3.** Reaktywność  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wobec kwasu pirydyno-2-karboksylowego, izochinolino-1-karboksylowego i 4-metoksychinolino-2-karboksylowego.

Produktami reakcji imidowego związku koordynacyjnego renu(V)  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  z kwasami karboksylowymi są obojętne związki koordynacyjne z jedną cząsteczką liganda N,O-donorowego, a typ uzyskanego izomeru zależy od rodzaju liganda i użytego rozpuszczalnika. W podobny sposób prekursor  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  reaguje z kwasami: pirydyno-2-karboksylowym, izochinolino-1-karboksylowym i 4-metoksychinolino-2-karboksylowym (Rys. 5.3.). W wyniku reakcji prowadzonych w metanolu we wszystkich trzech przypadkach powstała mieszanina izomerów *cis* i *trans*, podczas gdy w acetonitrylu uzyskano jedynie izomer *trans*.

Natomiast w reakcji z kwasem chinolino-2-karboksylowym, zarówno w acetonitrylu, jak i w metanolu powstaje mieszanina izomerów *cis* i *trans* (Rys 5.4.).

Z kolei reakcje z kwasami indazolo-3-karboksylowym i pirazyno-2-karboksylowym prowadzą do otrzymania tylko jednego typu izomeru, bez względu na zastosowany rozpuszczalnik. Dla kwasu indazolo-3-karboksylowego jest to izomer *cis*, a dla kwasu pirazyno-2-karboksylowego izomer *trans* (Rys. 5.4.).



**Rys. 5.4.** Reaktywność  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  wobec kwasu chinolino-2-karboksylowego, indazolo-3-karboksylowego i pirazyno-2-karboksylowego.

Związki koordynacyjne typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  wykazują dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych, umiarkowaną w niepolarnych oraz w DMSO. Izomery *trans* są trudniej rozpuszczalne niż izomery *cis*. Z kolei związki koordynacyjne  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$  są bardzo dobrze rozpuszczalne zarówno w rozpuszczalnikach polarnych jak i niepolarnych. Natomiast związki  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-}$

$O)_2(PPh_3)]^+$  dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych oraz chloroformie i acetonitrylu, lecz są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach takich jak aceton, metanol i etanol.

## 5.2. Charakterystyka spektroskopowa imidowych związków koordynacyjnych renu(V)

### 5.2.1. Spektroskopia IR

Widma w zakresie podczerwieni otrzymanych związków renu(V) potwierdzają obecność w ich cząsteczkach N,O-donorowego liganda chelatującego oraz cząsteczki  $PPh_3$ . Dodatkowo dla związków  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X(N-O)(PPh_3)_2]ReO_4$  potwierdzają obecność jonu renianowego(VII), a dla  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X(N-O)(PPh_3)_2]PF_6$  jonu fosforanowego(V).

Położenia charakterystycznych pasm drgań oscylacyjnych dla związków  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X_2(N-O)(PPh_3)]$ ,  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X(N-O)(PPh_3)_2]ReO_4$ ,  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X(N-O)(PPh_3)_2]PF_6$  i  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)(N-O)_2(PPh_3)]Y$  ( $Y = Cl, Br, ReO_4$ ) zestawiono w tabeli S2, w materiałach dodatkowych.

Z zebranych danych wynika, że nie ma wyraźnych różnic w położeniu pasm charakterystycznych w widmach IR pomiędzy izomerami *cis* i *trans* tego samego związku koordynacyjnego, jak również pomiędzy analogami chlorkowymi i bromkowymi. Dla wszystkich typów związków obecność N-heterocyklicznych ligandów potwierdzają pasma odpowiadające drganiom rozciągającym  $\nu(C=C)$  i  $\nu(C=N)$ , znajdujące się w zakresie  $1471-1626\text{ cm}^{-1}$ . Dodatkowo, w widmach związków z ligandami opartymi na pierścieniu indazolowym i benzimidazolowym obecne są pasma odpowiadające drganiom  $\nu(N-H)$  w zakresie  $3148-3434\text{ cm}^{-1}$ . Obecność cząsteczki  $PPh_3$  potwierdzają drgania rozciągające  $\nu(C=C)$  w zakresie  $1413-1467\text{ cm}^{-1}$ , oraz drgania rozciągające  $\nu(P-C)$ , widoczne w zakresie  $1089-1099\text{ cm}^{-1}$ .

Dla związków zawierających w swej cząsteczce jon renianowy(VII)  $ReO_4^-$  w widmie w podczerwieni obecne jest pojedyncze intensywne pasmo odpowiadające drganiom  $\nu(Re-O)$  w zakresie  $903-916\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla związków zawierających jon fosforanowy(V)  $PF_6^-$  pojedyncze intensywne pasmo odpowiadające drganiom  $\nu(P-F)$ , w zakresie  $836-839\text{ cm}^{-1}$ .

Związki koordynacyjne z kwasami karboksylowymi charakteryzuje obecność na widmie IR pasm pochodzących od symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grupy karboksylowej w zakresach, odpowiednio  $1220-1366\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1645-1698\text{ cm}^{-1}$ . Wartość częstości tych drgań pomaga w określeniu typu koordynacji grupy karboksylowej do



atomu metalu. Zależy ona zarówno od właściwości metalu, jego elektroujemności oraz promienia, jak i od rodzaju wiązania M-CO(O), jego struktury elektronowej i symetrii. Grupa karboksylowa może łączyć się z atomem metalu zarówno na sposób jedno- jak i dwukleszczowy (Rys. 5.5.).



**Rys. 5.5.** Sposoby koordynacji grupy karboksylowej do atomu metalu.

W związkach, w których grupa karboksylowa wiąże się na sposób jednokleszczowy maleje częstość drgań symetrycznych, a rośnie częstość drgań asymetrycznych grupy karboksylowej, a tym samym zwiększa się różnica  $\Delta\nu = \nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}$ . Z kolei w związkach z ligandami z kleszczową grupą karboksylową, oba pasma przesuwają się w kierunku wyższych lub niższych częstości drgań, w zależności od rodzaju metalu, co nie powoduje zmiany  $\Delta\nu$ . W związku z powyższym, przyjmuje się, iż jednokleszczową grupę  $\text{COO}^-$  charakteryzuje duża wartość  $\Delta\nu$ , znacznie przekraczająca wartość odpowiadającą formie jonowej kwasu, podczas gdy dwukleszczowej koordynacji grupy  $\text{COO}^-$  odpowiada wartość  $\Delta\nu$  niższa od tej, odpowiadającej formie jonowej [124, 125]. Analiza widm IR zmierzonych dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  pozwala stwierdzić, iż obecne w ich cząsteczkach kwasy karboksylowe koordynują do atomu metalu na sposób jednokleszczowy.

Najtrudniejszym aspektem badań widm związków  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym w sferze koordynacyjnej, w podczerwieni jest określenie położenia pasm odpowiadających drganiom rozciągającym wiązania imido  $\nu(\text{Re-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ , ponieważ częstości tych drgań pokrywają się z częstościami drgań  $\nu(\text{C}=\text{C})$  cząsteczki  $\text{PPh}_3$  oraz drgań  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  kleszczowych ligandów N,O-donowych. W związku z tym, w celu interpretacji widm IR badanych związków  $\text{renu(V)}$ , przeprowadzono obliczenia teoretyczne w ramach teorii DFT, pozwalające wyodrębnić drgania wiązania imidowego. Wyniki obliczeń zostały zestawione w tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Częstotliwości drgań  $\nu(\text{Re-N}_{\text{imido}})$  w teoretycznym widmie IR chlorkowych związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  z ligandem imidowym.

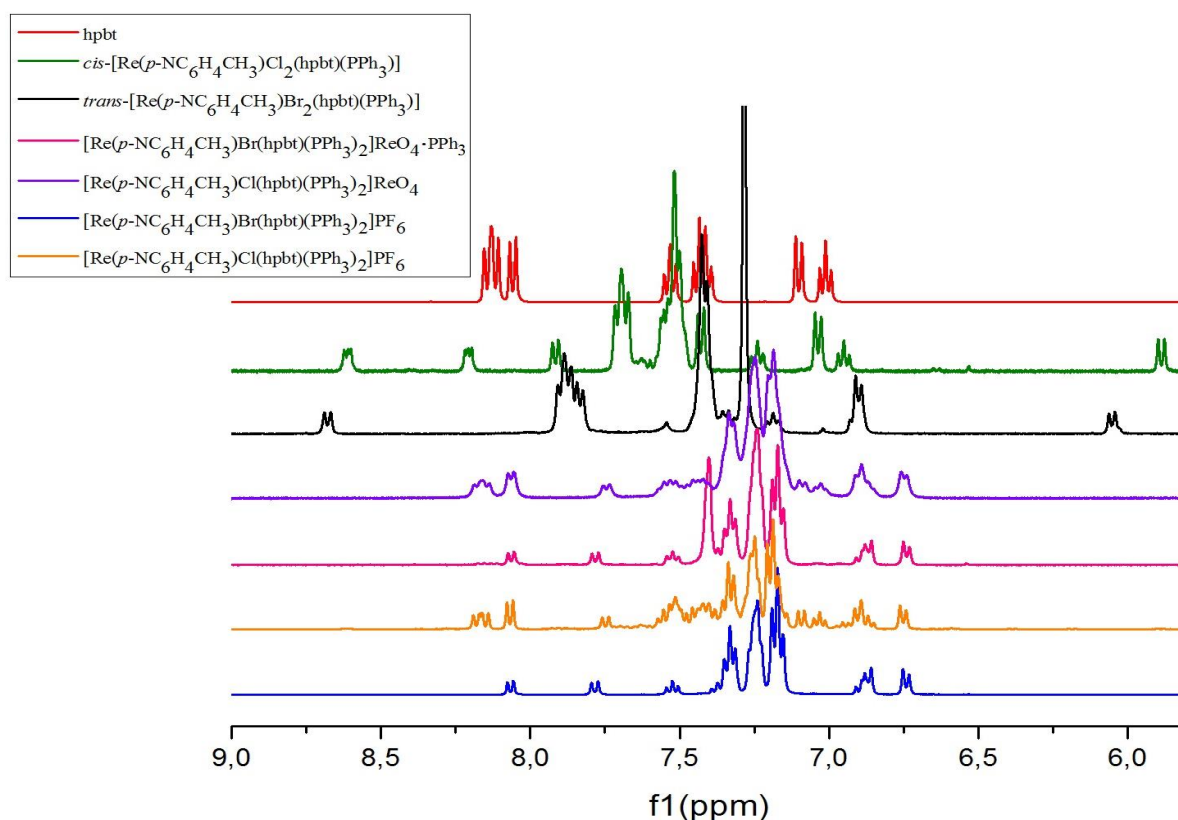
Związek $\text{renu(V)}$	$\nu(\text{Re-N}_{\text{imido}})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)]</b>	
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1452, 1063, 1032
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1445, 1062, 1031
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1455, 1066, 1034
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1458, 1069, 1032
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1435, 1065, 1029
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1424, 1028
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1453, 1065, 1029
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1439, 1062, 1030
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1453, 1065, 1031
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1453, 1065, 1029
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1402, 1044, 1026
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]	1457, 1067, 1032
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )]	1454, 1066, 1032
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	1439, 1061, 1031
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1456, 1062, 1032
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]	1445, 1060, 1029
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1440, 1064, 1030
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1441, 1064, 1031
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbo)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1440, 1064, 1031
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbzim)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	1441, 1065, 1032
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(N–O)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup></b>	
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hmbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	1446, 1056, 1027
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hpbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	1407, 1043, 1024

Zgodnie z przedstawionymi powyżej danymi, częstości pasm drgań  $\nu(\text{Re-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$  występują w zakresach 1400-1458, 1024-1034 oraz 1043-1069  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.2.2. Spektroskopia NMR

W widmach  $^1\text{H}$  protonowego rezonansu jądrowego związków koordynacyjnych [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)] widoczne są sygnały pochodzące od protonów liganda N,O-donorowego, cząsteczki trifenylfosfiny oraz cząsteczki *p*-toluidyny. W wielu przypadkach sygnały pochodzące od protonów trifenylfosfiny nakładają się z sygnałami pochodzącymi od liganda N,O-donorowego, a niekiedy także i *p*-toluidyny, co utrudnia szczegółową interpretację zmierzonych widm. Sygnały protonów trifenylfosfiny mają najczęściej postać dwóch multipletów i występują w zakresie 7,15 – 7,7 ppm. Z kolei sygnały protonów cząsteczki *p*-toluidyny występują w postaci dwóch dubletów w dość szerokich zakresach

spektralnych, zależnie od rodzaju liganda N,O-donorowego oraz budowy związku koordynacyjnego, oraz singletu pochodzącego od grupy metylowej w zakresie 2,21 – 2,24 ppm. W widmach  $^1\text{H}$  NMR kationowych związków koordynacyjnych renu(V) sygnały dwóch dubletów *p*-toluidyny występują w niższych zakresach: 6,65 – 7,09 ppm, w pozostałych przypadkach występują w zakresie 7,04 – 7,66 ppm. Na Rysunku 5.6. przedstawiono porównanie widm  $^1\text{H}$  NMR imidowych związków koordynacyjnych renu(V) z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem oraz samego liganda. Porównanie obejmuje widma następujących związków: *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)], *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)], [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub>, [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub>·PPh<sub>3</sub>, [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> oraz [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

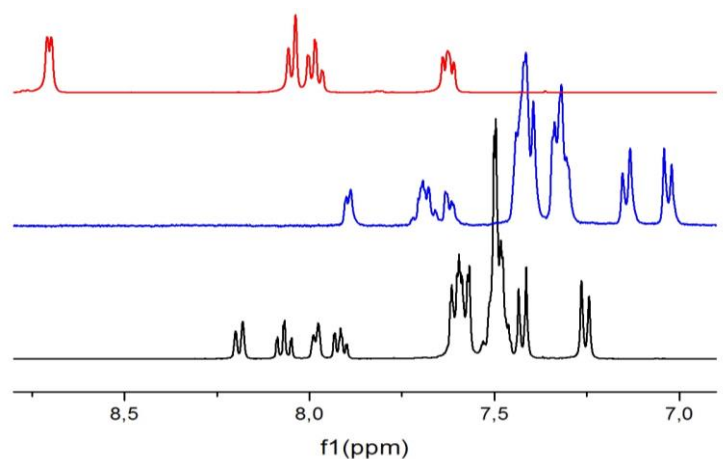


**Rys. 5.6.** Zestawienie widm  $^1\text{H}$  NMR dla imidowych związków koordynacyjnych renu(V) z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem.

Jak widać na powyższym rysunku, widma związków kationowych są bardzo zbliżone do siebie, a rodzaj przeciwjonu nie ma wpływu na położenie poszczególnych pasm. Sygnały pochodzące od protonów cząsteczki PPh<sub>3</sub> i *p*-toluidyny pokrywają się. Niewielkie różnice występują natomiast w położeniu sygnałów pochodzących od protonów liganda N,O-donorowego, pomiędzy kationowymi związkami z ligandem chlorkowym i bromkowym.

Dużo większe różnice widoczne są w przypadku widm związków obojętnych, przy czym związki przedstawione na rysunku różnią się zarówno jonem halogenowym jak i izomerią (analog chlorkowy to izomer *cis*, natomiast analog bromkowy – izomer *trans*). W tym przypadku sygnały pochodzące od protonów 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu są rozmieszczone w większym zakresie przesunięć, niż w przypadku związków kationowych. Widmo związków obojętnych obejmuje zakres od 5,89 do 8,61 ppm dla *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)] i 6,05 – 8,68 ppm dla *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)]. Zakresy przesunięć chemicznych są znacznie szersze niż w ma to miejsce w przypadku związków kationowych, gdzie sygnały protonów 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu występują w zakresie 6,66 – 8,15 ppm. Sygnały zarówno pochodzące od protonów cząsteczki PPh<sub>3</sub> jak i *p*-toluidyny przesunięte są w kierunku wyższych wartości ppm.

Magnetyczny rezonans jądrowy, pozwala na identyfikację izomerów *cis* i *trans* badanych związków renu(V). Na rysunku 5.7. przedstawiono porównanie widm <sup>1</sup>H NMR dla izomeru *cis* i *trans* [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] oraz wolnego liganda.



**Rys. 5.7.** Zestawienie widm <sup>1</sup>H NMR związków *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**niebieski**), *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (czarny) i kwasu pirydyno-2-karboksylowego (**czerwony**).

Porównanie rozkładu sygnałów na obu widmach pozwala zauważyć kilka podstawowych różnic. Jądra protonów wszystkich ligandów znajdujących się w cząsteczce izomeru *cis* są bardziej ekranowane elektronami niż w przypadku izomeru *trans*. W związku z tym wszystkie sygnały na widmie charakteryzuje mniejsze przesunięcie chemiczne niż zarejestrowane dla izomeru *trans*. Sygnały protonów *p*-toluidyny w obu przypadkach występują jako dwa wyraźne dublety. W przypadku izomeru *cis* występują one przy niższych wartościach

przesunięcia chemicznego (7,14 i 7,03 ppm dla izomeru *cis*, 7,43 i 7,25 ppm dla izomeru *trans*), mniejsza jest również różnica pomiędzy nimi. Na obu widmach sygnały cząsteczki PPh<sub>3</sub> występują jako dwa multiplety: 7,46 – 7,37 ppm (9H) i 7,36 – 7,27 ppm (6H) dla izomeru *cis*; 7,64 – 7,54 ppm (6H) i 7,54 – 7,45 ppm (9H) dla izomeru *trans*. Protony kwasu 2-pirydynokarboksylowego na widmie <sup>1</sup>H NMR izomeru *cis* dają trzy sygnały: dublet przy 7,89 ppm (1H), multiplet w zakresie 7,73 – 7,65 ppm (2H) i dublet przy 7,62 ppm (1H), natomiast na widmie <sup>1</sup>H NMR izomeru *trans* występują cztery sygnały: dublet przy 8,19 ppm (1H), tryplet przy 8,07 ppm (1H), dublet przy 7,98 ppm (1H) i tryplet przy 7,92 ppm (1H).

W widmach <sup>1</sup>H NMR związków zawierających w sferze koordynacji ligandy oparte na pierścieniu benzimidazolowym i indazolowym w zakresie 13,70 – 14,43 ppm pojawia się sygnał pochodzący od protonu N–H.

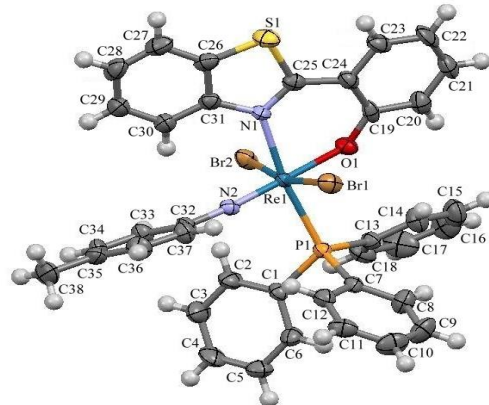
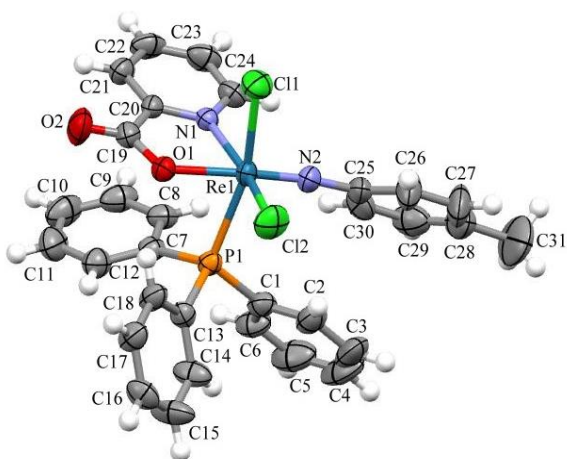
W widmach <sup>31</sup>P NMR sygnały od skoordynowanej cząsteczki trifenylofosfiny pojawiają się jako singlet w zakresie 25,15 – 26,27 ppm, dla wolnej cząsteczki PPh<sub>3</sub> w zakresie 6,76 – 6,83 ppm, a dla jonu PF<sub>6</sub><sup>2-</sup> jako septet w zakresie od -144,15 do -144,28 ppm.

### 5.3. Charakterystyka strukturalna imidozwiązków renu(V)

W wyniku przeprowadzonych badań nad reaktywnością związków renu(V) z ligandem imidowym wobec chelatujących ligandów N,O-donorowych otrzymano 36 związków koordynacyjnych typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)], 4 związki typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub>, 8 związków typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> oraz związki [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]ReO<sub>4</sub> i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hpbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]X. Ich struktura krystaliczna i cząsteczkowa została potwierdzona w sposób jednoznaczny za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

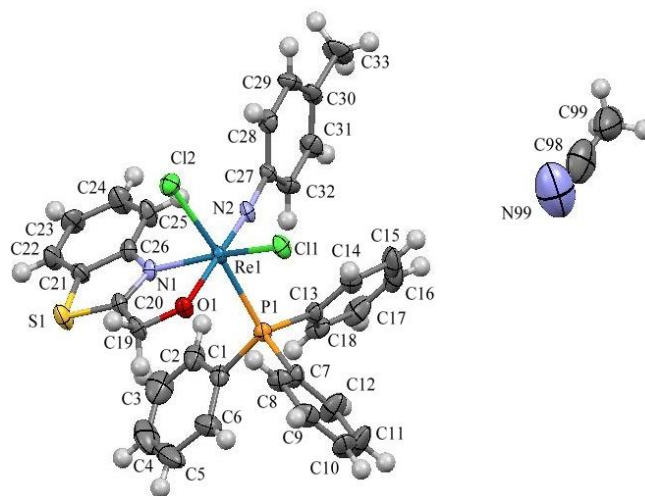
#### 5.3.1. Związki koordynacyjne [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)]

Biorąc pod uwagę rodzaj donorowego atomu tlenu liganda N,O-donorowego związki o wzorze ogólnym [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)] podzielono na trzy grupy: zawierające ligand N,O-donorowy o karboksylowej, fenolowej i alkoholowej grupie hydroksylowej. Na rysunku 5.8. przedstawiono jednostki asymetryczne trzech przykładowych związków koordynacyjnych renu, po jednym z każdej z grup. Jednostki asymetryczne pozostałych związków zamieszczono w materiałach dodatkowych (Rys. S1.).



*cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]

*trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)]



*cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN

**Rys. 5.8.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)] oraz *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN.

Związki koordynacyjne z czterema spośród użytych ligandów: kwasem chinolino-2-karboksylowym, pirazyno-2-karboksylowym, 4-metoksychinolino-2-karboksylowym i izochinolino-1-karboksylowym wyizolowano w dwóch formach izomerycznych, zarówno dla analogu chlorkowego jak i dla bromkowego. W przypadku ligandów 2-(2'-hydroksymetylofenylo)benzotriazolu i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolu dla analogu chlorkowego otrzymano izomery *cis*, natomiast dla analogu bromkowego izomery *trans*. Reakcje z pozostałymi ligandami pozwoliły otrzymać tylko jeden rodzaj izomerów. Izomery *cis* dały ligandy: 2-(hydroksymetylo)benzotiazol, 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazol oraz kwas indazolo-3-karboksylowy; natomiast izomery *trans* powstały w reakcjach z: 2-(2'-

hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazolem oraz kwasem pirazyno-2-karboksylovym.

We wszystkich otrzymanych związkach atom centralny ma otoczenie pseudooktaedryczne, a ligand N,O-donorowy koordynuje na sposób chelatowy, tworząc pierścienie pięcioczłonowe w przypadku ligandów o alkoholowej i karboksylowej grupie hydroksylowej i sześcioczłonowe w przypadku ligandów o grupie fenolowej. Pozycje aksjalne wszystkich związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  zajmuje atom azotu liganda imidowego i donorowy atom tlenu liganda chelatowego. W pozycjach ekwatorialnych znajdują się dwa jony halogenowe, atom fosforu cząsteczki trifenylofosfiny oraz atom azotu liganda N,O-donorowego. Cząsteczka trifenylofosfiny, z uwagi na swoje właściwości  $\sigma$ -donorowo/ $\pi$ -akceptorowe, we wszystkich otrzymanych związkach zajmuje pozycję *cis* w stosunku do liniowego ugrupowania  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$ . Umożliwia to przeniesienie gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu  $5d_{xy}$  atomu renu na  $\sigma^*$  antywiążące orbitale  $\text{P}-\text{C}$  cząsteczki  $\text{PPh}_3$ , stabilizując tym samym ugrupowanie  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$ . W związkach, w których jony halogenowe zajmują pozycje *trans* względem siebie, atom azotu liganda N,O-donorowego znajduje się w pozycji *trans* w stosunku do atomu fosforu cząsteczki  $\text{PPh}_3$ . W przypadku związków, w których ligandy halogenowe znajdują się w pozycji *cis* względem siebie cząsteczka trifenylofosfiny zajmuje pozycję *trans* w stosunku do jednego z ligandów halogenowych.

Parametry budowy strukturalnej związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  zebrano w tabelach 5.3 i 5.4.

**Tabela 5.3.** Parametry geometryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze ogólnym  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

związek koordynacyjny renu(V)	RN=Re-O [°]	RN=Re-N [°]	RN=Re-Cl <sub>A</sub> [°]	RN=Re-Cl <sub>B</sub> [°]	RN=Re-P [°]	O-Re-N [°]
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	173,13(10)	98,48(11)	99,21(9)	93,97(9)	91,84(9)	75,63(10)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	170,1(3)	97,0(3)	101,7(2)	91,2(2)	98,5(3)	75,4(3)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	166,12(18) 170,49(18)	92,10(18) 97,93(19)	97,83(15) 98,74(16)	99,24(15) 98,22(15)	98,07(15) 92,06(15)	74,13(14) 74,33(16)
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	166,42(19) 170,7(2)	92,6(2) 98,4(2)	97,97(16) 97,57(17)	98,35(16) 97,54(17)	97,83(17) 92,44(17)	73,94(16) 73,90(17)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	172,1(3)	100,5(3)	91,3(2)	101,1(2)	96,6(2)	75,6(3)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	168,24(16)	96,25(15)	102,93(13)	98,61(13)	93,14(13)	75,69(12)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	172,2(5)	96,6(5)	94,8(3)	96,5(4)	93,1(4)	75,6(3)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	168,39(13)	94,76(15)	98,95(12)	99,49(12)	93,98(12)	75,46(13)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	169,73(8)	104,88(8)	103,29(7)	89,52(7)	89,69(7)	75,81(7)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	169,93(8)	99,97(9)	98,91(8)	99,40(7)	90,57(7)	74,84(8)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	167,61(12)	106,96(11)	105,10(9)	88,55(9)	89,29(9)	75,79(9)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	171,69(10)	101,18(10)	97,92(8)	97,92(8)	90,81(8)	74,98(8)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	173,38(11)	101,37(11)	99,02(9)	92,36(9)	93,45(9)	74,81(10)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	170,39(17)	100,67(16)	99,69(14)	98,57(14)	90,59(14)	74,53(12)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·2MeCN	176,1(3)	108,3(3)	94,3(2)	94,5(2)	93,5(2)	75,6(2)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeOH	169,73(18)	100,47(17)	97,94(14)	100,39(15)	90,86(15)	74,64(13)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	178,2(2)	105,7(2)	92,22(16)	95,82(16)	93,13(16)	74,62(17)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	167,3(2)	95,1(2)	100,24(19)	99,25(19)	93,35(19)	74,32(19)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	178,0(3)	104,0(3)	91,7(2)	94,2(2)	93,9(2)	75,2(3)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	168,40(16)	96,15(17)	98,90(13)	98,24(13)	93,17(14)	74,75(14)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	169,34(13)	95,81(13)	100,12(11)	88,91(11)	96,79(11)	80,80(11)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	173,37(15)	103,65(15)	95,32(13)	90,86(13)	89,07(12)	82,11(14)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	172,58(8)	93,14(9)	97,28(7)	95,24(7)	90,36(7)	80,68(7)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]	176,9(3)	96,7(3)	94,3(3)	97,0(3)	92,4(3)	80,8(3)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )]·2MeCN	173,54(19)	97,2(2)	98,94(15)	93,15(17)	88,83(15)	81,78(17)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )]	177,64(12)	96,65(13)	93,36(10)	97,18(10)	91,41(10)	81,78(11)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	177,32(9)	96,33(9)	96,15(7)	94,13(7)	91,66(8)	81,56(8)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	176,88(14)	96,12(15)	93,63(11)	96,46(11)	91,83(12)	81,47(14)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	172,2(4)	96,8(4)	97,0(4)	99,4(3)	93,0(4)	77,0(4)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	172,1(4)	96,4(5)	93,1(4)	99,8(3)	95,4(4)	76,2(4)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	174,77(16)	98,99(17)	96,99(14)	93,52(15)	94,01(15)	76,70(14)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]	172,0(3)	98,5(3)	97,6(2)	96,4(2)	92,2(2)	76,0(3)



**Tabela 5.4.** Parametry geometryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze ogólnym  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

związek koordynacyjny renu(V)	Re=NR [Å]	Re-O [Å]	Re-N [Å]	Re-X <sub>A</sub> [Å]	Re-X <sub>B</sub> [Å]	Re-P [Å]
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,702(2)	2,042(2)	2,131(3)	2,3773(13)	2,4062(14)	2,4319(12)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,716(7)	2,028(6)	2,099(8)	2,5064(13)	2,5433(13)	2,429(3)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,722(4) 1,717(5)	2,092(3) 2,089(4)	2,089(4) 2,079(4)	2,3961(15) 2,4177(16)	2,3683(14) 2,3545(15)	2,4484(14) 2,4423(15)
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,713(4) 1,697(5)	2,087(4) 2,094(4)	2,086(5) 2,097(5)	2,5442(7) 2,5685(8)	2,5108(7) 2,4957(8)	2,4496(17) 2,4421(17)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,708(6)	2,035(6)	2,156(8)	2,420(3)	2,389(2)	2,433(2)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,702(4)	2,065(3)	2,113(3)	2,3939(13)	2,3604(12)	2,4410(12)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,708(11)	2,076(9)	2,124(10)	2,5497(14)	2,5401(16)	2,450(3)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	1,717(3)	2,057(3)	2,113(4)	2,5490(6)	2,5120(6)	2,4444(11)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,7161(19)	2,0432(16)	2,1703(19)	2,3694(6)	2,4484(6)	2,4338(7)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,714(2)	2,0494(19)	2,165(2)	2,4148(10)	2,3734(8)	2,4595(10)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,725(3)	2,048(2)	2,182(3)	2,5080(4)	2,5975(4)	2,4315(8)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,717(2)	2,0518(19)	2,169(2)	2,5610(3)	2,5109(4)	2,4574(8)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,712(3)	2,050(2)	2,184(3)	2,3897(9)	2,4045(9)	2,4205(9)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,707(4)	2,054(3)	2,169(4)	2,3976(13)	2,3679(12)	2,4464(13)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )] 2MeCN	1,726(7)	2,029(6)	2,195(7)	2,5514(10)	2,5523(10)	2,427(2)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeOH	1,718(4)	2,051(3)	2,173(4)	2,5467(7)	2,5200(6)	2,4541(15)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,703(5)	2,045(4)	2,134(5)	2,4134(17)	2,3971(16)	2,4332(16)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,711(5)	2,055(4)	2,108(6)	2,370(2)	2,401(2)	2,4514(18)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,712(8)	2,044(6)	2,120(8)	2,5632(10)	2,5455(10)	2,428(2)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	1,700(4)	2,044(3)	2,105(4)	2,5507(6)	2,5131(6)	2,4574(13)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1,731(3)	1,970(3)	2,145(3)	2,3747(10)	2,4747(10)	2,4477(11)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1,713(4)	1,968(3)	2,146(4)	2,5782(9)	2,5696(9)	2,4408(12)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,720(2)	1,9881(17)	2,140(2)	2,4319(13)	2,3744(9)	2,4560(13)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]	1,725(8)	1,970(7)	2,197(9)	2,5444(11)	2,5588(12)	2,427(3)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpb)(PPh <sub>3</sub> )] 2MeCN	1,704(5)	2,008(4)	2,136(5)	2,4357(14)	2,4142(16)	2,4555(15)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpb)(PPh <sub>3</sub> )]	1,725(3)	2,016(3)	2,186(3)	2,5430(4)	2,5732(4)	2,4431(10)
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	1,721(2)	2,0113(18)	2,161(2)	2,4190(7)	2,4014(7)	2,4339(7)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	1,722(4)	2,004(3)	2,160(4)	2,5321(5)	2,5545(5)	2,4393(12)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1,750(11)	2,009(8)	2,119(11)	2,444(4)	2,396(4)	2,421(4)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	1,729(11)	1,992(9)	2,120(11)	2,538(2)	2,448(2)	2,434(4)
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	1,724(4)	1,987(3)	2,134(4)	2,4512(15)	2,3852(13)	2,4308(15)
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]	1,727(7)	2,005(6)	2,134(7)	2,5868(10)	2,5311(9)	2,443(2)

We wszystkich otrzymanych związkach długość wiązania Re–N<sub>imido</sub> zawiera się w przedziale 1,697(5) – 1,750(11) Å. Wartość ta zgadza się z danymi literaturowymi opisującymi związki koordynacyjne renu z liniowym ugrupowaniem Re–NR, w których atom azotu łączy się z atomem renu poprzez wiązanie potrójne. Ponadto, w związkach z ligandami o fenolowej i alkoholowej grupie hydroksylowej wiązanie to ulega nieznacznemu wydłużeniu, przy jednoczesnym skróceniu długości wiązania z atomem tlenu liganda N,O-donorowego, znajdującym się w pozycji *trans*. W tych przypadkach, długość wiązania Re–N<sub>imido</sub> zawiera się w przedziale 1,704(5) – 1,750(11) Å, podczas gdy wiązanie Re–O o długości 1,968(3) – 2,0113(18) Å, jest krótsze od idealnego wiązania pojedynczego Re–O (ok. 2,04 Å), co wskazuje na delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniu N<sub>imido</sub>–Re–O. Z kolei w związkach z kwasami karboksylowymi długość wiązania Re–O osiąga wartości zbliżone do długości idealnego wiązania pojedynczego Re–O (2,028(6) – 2,094(4) Å), natomiast długość wiązania imidowego zawiera się w przedziale 1,697(5) – 1,726(7) Å. We wszystkich związkach koordynacyjnych [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)] długość wiązania Re–N osiąga wartości z przedziału 2,079(4) – 2,197(9) Å i jest większa od długości wiązania Re–O o średnio: 0,08 Å, dla związków z kwasami karboksylowymi i 0,15 Å dla związków z ligandami o fenolowej i alkoholowej grupie hydroksylowej.

Dla związków koordynacyjnych z kwasami karboksylowymi oraz ligandami o alkoholowej grupie hydroksylowej, tworzącymi z atomem renu pięcioczłonowy pierścień chelatowy, kąt chwytu N–Re–O liganda N,O-donorowego o wartościach 73,90(17) – 77,0(4)° jest znacznie mniejszy od kąta chwytu ligandów z fenolową grupą hydroksylową, tworzących z atomem renu pierścień sześcioczłonowy - 80,68(7) – 82,11(14)°.

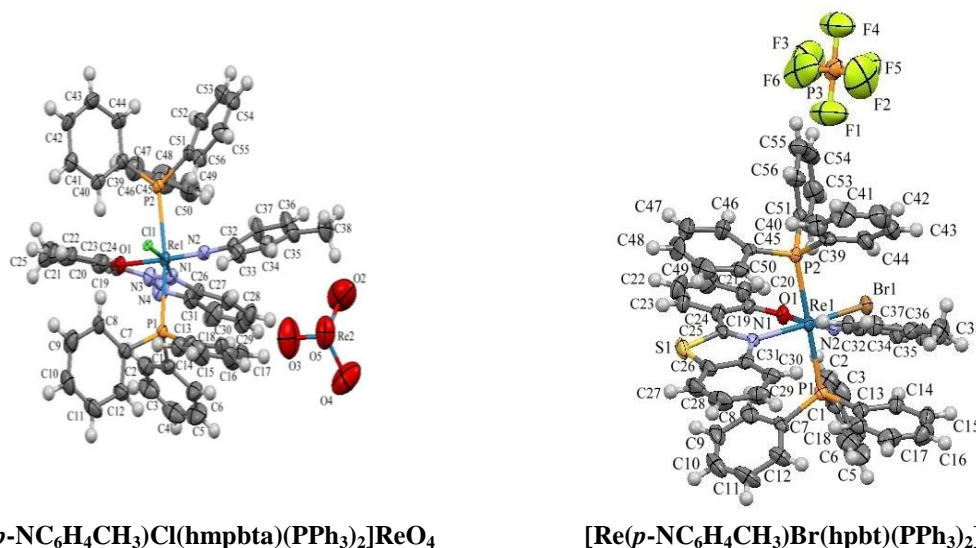
We wszystkich otrzymanych związkach kąt RN=Re–O wykazuje odchylenia od 180°. Najmniejsze odchylenie, wynoszące 1,8° występuje w związku *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)], natomiast największe, o wartości 13,8°, w związku *cis*-(Cl,Cl)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN. Analiza zebranych danych pozwoliła stwierdzić, że nie ma wyraźnych różnic pomiędzy wartościami kąta RN=Re–O w zależności od rodzaju liganda N,O-donorowego, bądź rodzaju jonu halogenowego w cząsteczce. Niewielkie różnice występują natomiast pomiędzy wielkościami kąta RN=Re–O dla izomerów *cis* i *trans*, a jego średnie wartości wynoszą odpowiednio 170,3(6)° i 173,8(9)°.

Dodatkowo w izomerach *cis*-(X,X)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)] zauważyć można występowanie efektu *trans* powodowanego przez cząsteczkę trifenylfosfiny. Efekt ten związany jest z wydłużeniem wiązania Re–X<sub>A</sub> jonu halogenowego znajdującego się w pozycji *trans* względem atomu fosforu PPh<sub>3</sub>, w stosunku do wiązania Re–X<sub>B</sub> jonu

halogenowego znajdującego się w pozycji *trans* względem atomu azotu liganda N,O-donorowego. Wiązanie Re–X<sub>A</sub>, jest dłuższe średnio o 0,05 Å od wiązania Re–X<sub>B</sub>, a długości wiązań Re–X<sub>A</sub> oraz Re–X<sub>B</sub> zawierają się odpowiednio w przedziałach: 2,3939(13) – 2,5868(1) Å i 2,3545(15) – 2,5311(9) Å.

### 5.3.2. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (X = Cl, Br).

Kationowe związki koordynacyjne renu(V) typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  uzyskano jedynie dla ligandów o fenolowej grupie hydroksylowej. Jednostki asymetryczne przykładowych związków obu typów przedstawiono na rysunku 5.9., pozostałe zebrane zostały w materiałach dodatkowych (Rys. S2.).



**Rys. 5.9.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

We wszystkich związkach koordynacyjnych tej grupy atom renu ma otoczenie pseudooktaedryczne, a dwukleszczowe ligandy N,O-donorowe koordynują na sposób chelatowy, tworząc pierścienie sześciocząłkowe. W pozycjach aksjalnych znajdują się atom azotu liganda imidowego i atom tlenu liganda kleszczowego, natomiast pozycje ekwatorialne zajmują dwa atomy fosforu cząsteczek trifenylofosfiny, atom azotu liganda chelatowego i jon halogenowy. Obie cząsteczki trifenylofosfiny, z uwagi na swoje właściwości  $\sigma$ -donorowo/ $\pi$ -akceptorowe, znajdując się naprzeciw siebie, zajmują pozycję *cis* do liniowego ugrupowania  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$ , co umożliwia efektywne przeniesienie gęstości elektronowej z niewiążącego

orbitalu  $5d_{xy}$  atomu renu na  $\sigma^*$  antywiązące orbitale P–C cząsteczki  $\text{PPh}_3$ , stabilizując tym samym ugrupowanie  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$ .

Parametry budowy strukturalnej związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]^+$  zebrano w tabelach 5.3 i 5.4.

We wszystkich otrzymanych związkach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]^+$  długość wiązania  $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}$  zawiera się w przedziale  $1,717(5) - 1,740(5) \text{ \AA}$ . Wartość ta zgadza się z danymi literaturowymi opisującymi związki koordynacyjne renu(V) z liniowym ugrupowaniem  $\text{Re}-\text{NR}$ , w którym atom renu łączy się z atomem azotu poprzez wiązanie potrójne. Długość tego wiązania w związkach kationowych jest porównywalna do długości w związkach obojętnych z tymi samymi ligandami. Jednocześnie, podobnie jak w związkach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$  z tymi samymi ligandami, wiązanie  $\text{Re}-\text{O}$  osiąga wartości niższe od idealnej długości pojedynczego wiązania  $\text{Re}-\text{O}$ , co wskazuje na delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniu  $\text{N}_{\text{imido}}-\text{Re}-\text{O}$ .

Długość wiązania  $\text{Re}-\text{N}$  liganda N,O-donorowego zawiera się w przedziale  $2,120(6) - 2,163(5) \text{ \AA}$  i jest większa o około  $0,16 \text{ \AA}$  od długości wiązania  $\text{Re}-\text{O}$ .

Wiązania pomiędzy atomem renu a atomami fosforu cząsteczek trifenylofosfiny są dłuższe, niż w przypadku związków obojętnych. Średnia długość wiązania  $\text{Re}-\text{P}$  dla związków kationowych wynosi  $2,510(5) \text{ \AA}$ , natomiast dla związków obojętnych –  $2,440(5) \text{ \AA}$ , co wynika ze strukturalnego efektu trans cząsteczki trifenylofosfiny.

Dla tej grupy związków renu(V), kąt  $\text{O}-\text{Re}=\text{NR}$  charakteryzuje się mniejszymi odchyleniami od kąta półpełnego (średnia wartość wynosi  $176,70(7)^\circ$ ) niż w przypadku związków obojętnych (średnia wartość wynosi  $172,12(4)^\circ$ ), co może wynikać z większej stabilizacji ugrupowania  $\text{O}-\text{Re}=\text{NR}$ , dzięki obecności dwóch cząsteczek  $\text{PPh}_3$ , zajmujących pozycje *cis* względem niego.

Kąt chwytu liganda N,O-donorowego, podobnie jak w przypadku związków obojętnych z ligandami o fenolowej grupie hydroksylowej, zawiera się w przedziale  $81,39(16) - 83,30(13)^\circ$ .

**Tabela 5.5.** Parametry strukturalne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorach ogólnych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

Związki koordynacyjne renu(V)	RN=Re–O [°]	RN=Re–N [°]	RN=Re–P <sub>A</sub> [°]	RN=Re–P <sub>B</sub> [°]	RN=Re–X [°]	O–Re–N [°]
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$	178,2(2)	98,5(2)	96,48(19)	92,63(19)	91,33(18)	81,52(19)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	177,65(19)	99,36(19)	92,17(15)	96,76(15)	90,44(15)	81,65(16)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$	176,98(17)	100,16(17)	96,35(13)	92,33(13)	89,19(13)	82,79(15)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4 \cdot \text{PPh}_3$	175,76(14)	100,59(15)	95,25(10)	90,73(10)	88,78(12)	83,30(13)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	177,32(18)	96,6(2)	91,61(16)	97,25(16)	92,22(16)	81,39(16)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	176,9(2)	96,4(2)	91,4(2)	97,6(2)	90,94(18)	81,8(2)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	174,9(3)	101,9(4)	92,2(3)	87,8(3)	92,1(3)	82,8(3)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	174,1(2)	102,9(2)	91,87(16)	88,18(16)	91,35(16)	82,58(18)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	177,3(2)	97,6(2)	91,84(19)	94,73(19)	90,87(18)	82,7(2)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	177,00(17)	98,29(17)	91,23(14)	95,37(14)	90,38(13)	82,46(15)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	177,55(18)	98,47(19)	95,26(15)	91,29(15)	90,46(14)	82,48(16)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	176,9(2)	99,5(2)	90,60(19)	95,64(19)	89,86(17)	82,1(2)

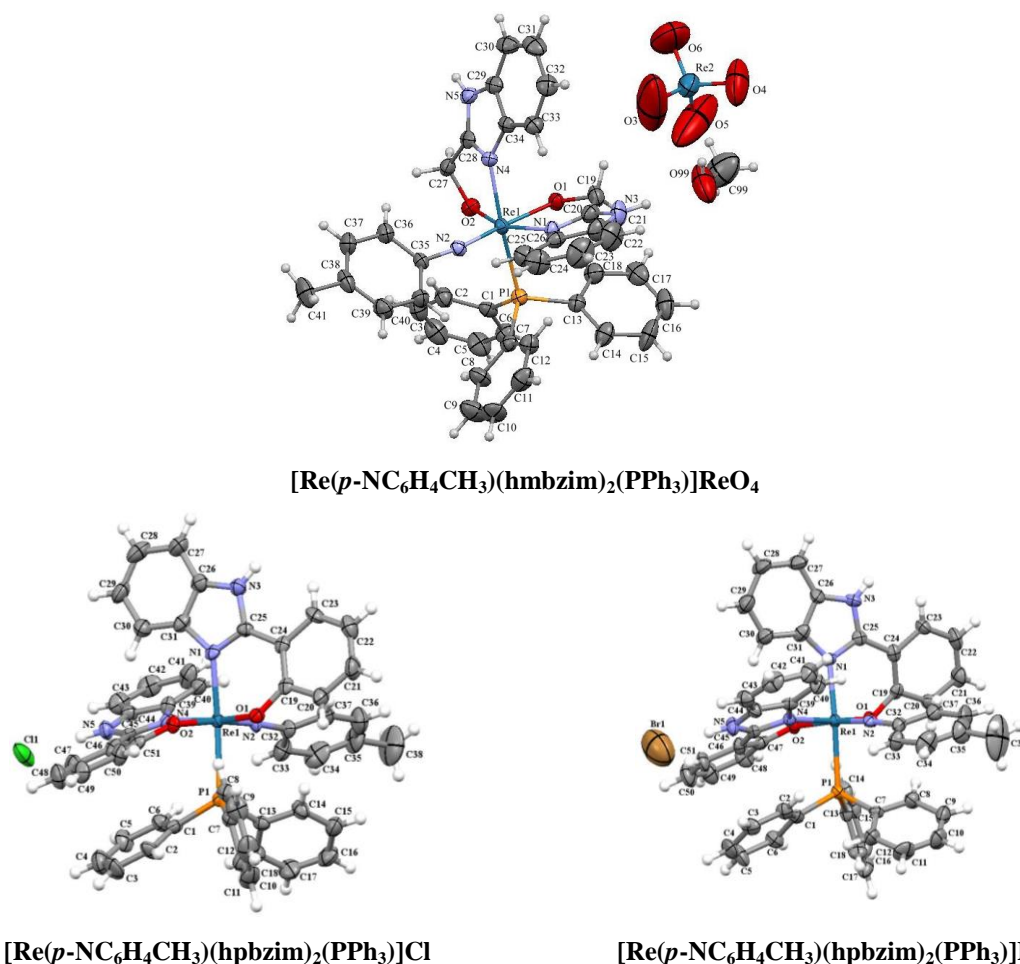
**Tabela 5.6.** Parametry strukturalne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorach ogólnych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

Związki koordynacyjne renu(V)	Re=NR [Å]	Re–O [Å]	Re–N [Å]	Re–P <sub>A</sub> [Å]	Re–P <sub>B</sub> [Å]	Re–X [Å]
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$	1,730(5)	1,974(4)	2,143(5)	2,5026(18)	2,5089(19)	2,3973(17)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,738(4)	1,979(4)	2,146(4)	2,5135(16)	2,5096(15)	2,5514(6)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$	1,722(4)	1,983(3)	2,159(4)	2,4956(13)	2,5104(13)	2,4673(11)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4 \cdot \text{PPh}_3$	1,732(3)	1,974(3)	2,147(4)	2,5179(10)	2,5268(10)	2,5671(5)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	1,738(5)	1,975(4)	2,143(4)	2,4957(15)	2,5086(15)	2,3863(15)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	1,724(6)	1,980(5)	2,120(6)	2,5033(18)	2,5120(19)	2,5378(7)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	1,734(8)	2,002(7)	2,161(8)	2,514(3)	2,512(3)	2,409(3)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$	1,717(5)	1,984(4)	2,163(5)	2,5155(17)	2,5160(16)	2,5607(7)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	1,740(5)	1,983(5)	2,145(5)	2,517(2)	2,508(2)	2,4053(19)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	1,732(4)	1,975(3)	2,140(4)	2,5202(14)	2,5096(14)	2,5549(6)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	1,722(5)	1,976(4)	2,135(4)	2,5013(15)	2,5128(14)	2,4181(13)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{PPh}_3$	1,731(5)	1,970(4)	2,139(5)	2,5044(18)	2,5184(18)	2,5683(7)

### 5.3.3. Związki koordynacyjne $[Re(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(hmbzim)_2(PPh_3)]ReO_4$ i $[Re(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]X$ ( $X = Cl, Br$ ).

Dwupodstawione częścią liganda imidowe związki koordynacyjne renu(V) otrzymano jedynie z dwoma ligandami: 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem. Związków tego typu nie udało się uzyskać z żadnym z N-heterocyklicznych kwasów karboksylowych.

We wszystkich otrzymanych związkach atom centralny ma otoczenie pseudooktaedryczne a ligandy N,O-donorowe koordynują do niego na sposób chelatowy, tworząc pierścień pięcioczłonowy, w przypadku 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu lub sześcioczłonowy – w przypadku 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu. Jednostki asymetryczne tych związków przedstawione są na rysunku 5.10.



**Rys. 5.10.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorach  $[Re(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(hmbzim)_2(PPh_3)]ReO_4$  i  $[Re(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]X$  ( $X = Cl, Br$ ).

Pozycje aksjalne zajmują atom azotu liganda imidowego i atom tlenu jednego z ligandów N,O-donorowych. W pozycjach ekwatorialnych znajdują się dwa atomu azotu oraz atom tlenu ligandów chelatowych oraz atom fosforu cząsteczki trifenylfosfiny. Cząsteczka trifenylfosfiny, z uwagi na swoje właściwości  $\sigma$ -donorowo/ $\pi$ -akceptorowe, zajmuje pozycję *cis* do liniowego ugrupowania  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$ , stabilizując je w ten sposób.

W tabelach 5.7. i 5.8. przedstawiono wybrane parametry strukturalne otrzymanych związków. Atomy  $\text{N}_\text{A}$  i  $\text{O}_\text{A}$  oznaczają donorowe atomy liganda kleszczowego, którego atom tlenu zajmuje położenie *trans* względem liganda imidowego, natomiast  $\text{N}_\text{B}$  i  $\text{O}_\text{B}$  oznaczają atomy donorowe liganda N,O-donorowego leżącego w płaszczyźnie ekwatorialnej. We wszystkich otrzymanych związkach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N}-\text{O})_2(\text{PPh}_3)]^+$  długość wiązania  $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}$  zawiera się w przedziale 1,733(4) – 1,742(6) Å, co odpowiada wartościom literaturowym dla podobnych związków  $\text{renu(V)}$ . Oba wiązania  $\text{Re}-\text{O}$  osiągają wartości niższe od idealnej długości pojedynczego wiązania  $\text{Re}-\text{O}$ , co wskazuje na delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniach  $\text{N}_{\text{imido}}-\text{Re}-\text{O}_\text{A}$  oraz  $\text{N}_\text{A}-\text{Re}-\text{O}_\text{B}$ . Długości wiązań  $\text{Re}-\text{N}_{\text{A/B}}$  ligandów N,O-donorowych zawierają się w przedziale 2,116(7) – 2,144(6) Å i są większe o około 0,12 Å od długości odpowiedniego wiązania  $\text{Re}-\text{O}_{\text{A/B}}$ . Natomiast wiązania  $\text{Re}-\text{P}$  osiągają wartości z przedziału 2,4429(14) – 2,460(2) Å.

We wszystkich otrzymanych związkach kąt  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}_\text{A}$  wykazuje odchylenia od  $180^\circ$ , przy czym nie ma wyraźnych różnic pomiędzy wartościami kąta  $\text{RN}=\text{Re}-\text{O}$  w zależności od rodzaju liganda N,O-donorowego.

Dla związków koordynacyjnych z ligandami o alkoholowej grupie hydroksylowej, tworzącymi z atomem  $\text{renu}$  pięcioczłonowy pierścień chelatowy, kąt chwytu  $\text{N}-\text{Re}-\text{O}$  liganda N,O-donorowego jest znacznie mniejszy ( $75,64(18) - 79,46(18)^\circ$ ) od kąta chwytu ligandów z fenolową grupą hydroksylową ( $82,0(2) - 87,9(2)^\circ$ ), torzących z atomem  $\text{renu}$  pierścień sześcioczłonowy.

**Tabela 5.7.** Parametry budowy strukturalnej związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4\cdot\text{MeOH}$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$ .

Związki koordynacyjne $\text{renu(V)}$	$\text{RN=Re-O}_A$ [°]	$\text{RN=Re-N}_A$ [°]	$\text{RN=Re-O}_B$ [°]	$\text{RN=Re-N}_B$ [°]	$\text{RN=Re-P}$ [°]	$\text{O}_A\text{-Re-N}_A$ [°]	$\text{O}_B\text{-Re-N}_B$ [°]
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4\cdot\text{MeOH}$	174,2(2)	98,6(2)	101,44(19)	97,46(19)	92,64(14)	75,64(18)	79,46(18)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$	173,8(3)	96,7(3)	95,1(2)	98,1(3)	90,1(2)	82,0(2)	87,9(2)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Br}$	174,2(3)	96,2(3)	94,7(3)	98,8(3)	89,8(2)	82,5(2)	86,4(2)

**Tabela 5.8.** Parametry budowy strukturalnej związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)]\text{X}$ .

Związki koordynacyjne $\text{renu(V)}$	$\text{Re=NR}$ [Å]	$\text{Re-O}_A$ [Å]	$\text{Re-N}_A$ [Å]	$\text{Re-O}_B$ [Å]	$\text{Re-N}_B$ [Å]	$\text{Re-P}$ [Å]
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4\cdot\text{MeOH}$	1,733(4)	2,040(4)	2,143(5)	1,982(4)	2,120(4)	2,4429(14)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}$	1,742(6)	1,997(5)	2,121(6)	2,036(5)	2,144(6)	2,460(2)
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Br}$	1,735(6)	1,995(6)	2,116(7)	2,023(6)	2,138(7)	2,459(2)



Struktury krystaliczne związków koordynacyjnych *cis*-(Cl,Cl)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN, *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2MeOH, *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN, *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeOH, *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)]·CHCl<sub>3</sub>, *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)], [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]ReO<sub>4</sub>·MeOH, *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)], *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)], [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hpbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Cl, [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hpbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]Br i [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O są stabilizowane przez silne lub średniej mocy wiązania wodorowe X–H···Y [126]. Donorami protonu w przedstawionych związkach są grupy N–H z pierścienia indazolowego lub imidazolowego, grupy hydroksylowe z metanolu lub woda, natomiast akceptorami – atomy tlenu grupy karboksylowej kwasu indazolo-3-karboksylowego, atom tlenu grupy hydroksylowej liganda 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolu, atom tlenu cząsteczki metanolu bądź jony bromkowe i chlorkowe.

W tabeli 5.9. przedstawiono szczegółową charakterystykę silnych i średniej mocy wiązań wodorowych występujących w tych związkach koordynacyjnych. W ostatniej kolumnie tabeli podano rodzaje struktur (motywów) jakie tworzą występujące w strukturach krystalicznych oddziaływania międzycząsteczkowe, a ich opis został oparty na teorii grafów [127, 128].

Według tej teorii motywy strukturalne tworzone przez oddziaływania międzycząsteczkowe opisuje się za pomocą deskryptorów, o wzorze ogólnym:

$$G_d^a(n)$$

, gdzie:

*G* - wskaźnik literowy tworzonego wzoru (C – łańcuchy, R – pierścienie, D – niecykliczne układy skończone),

*d* - liczba donorów danego oddziaływania

*a* - liczba akceptorów danego oddziaływania

*n* - stopień struktury, określający liczbę atomów zaangażowanych w tworzenie struktury.

W przypadku gdy liczba donorów (*d*) i akceptorów (*a*) w strukturze wynosi 1, wartości te są pomijane i deskryptor przyjmuje postać *G*(*n*).

Ilustracje przedstawiające poszczególne motywy zebrano w tabeli S3. w materiałach dodatkowych.

**Tabela 5.9.** Silne i średniej mocy wiązania wodorowe występujące w związkach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .

D	A	D–H [Å]	H···A [Å]	D···A [Å]	D–H···A [°]	Motywy
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN						
N(3)	O(4)_#1	0,86	2,10	2,772(5)	134,0	<i>D</i> (2); <i>C</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)
N(6)	O(2)	0,86	2,02	2,771(5)	146,0	
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·2MeOH						
N(3)	O(98)	0,86	2,05	2,748(5)	138,0	<i>D</i> (2); <i>D</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (8)
O(99)	O(1)	0,82	1,98	2,775(4)	162,9	
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN						
N(3)	O(4)_#1	0,86	2,12	2,792(6)	134,1	<i>D</i> (2); <i>C</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)
N(6)	O(2)	0,86	2,02	2,781(6)	147,4	
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeOH						
N(3)	O(4)	0,86	1,99	2,751(9)	147,6	<i>D</i> (2); <i>C</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)
N(6)	O(2)_#1	0,86	2,14	2,800(9)	132,6	
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]·CHCl <sub>3</sub>						
N(3)	O(1)_#2	0,86	2,34	3,056(16)	141,4	<i>C</i> (5)
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]						
N(3)	O(1)_#3	0,86	2,87	3,546(12)	136,6	<i>C</i> (5)
N(6)	O(2)_#4	0,86	2,23	2,935(15)	139,1	
N(3)	Br(1)_#3	0,86	2,09	2,854(14)	147,8	
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hmbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]ReO <sub>4</sub> ·MeOH						
N(3)	O(99)	0,86	1,93	2,774(13)	168,0	<i>D</i> (2); <i>D</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (4); <i>D</i> <sub>3</sub> <sup>3</sup> (16); <i>R</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (8)
N(5)	O(1)_#5	0,86	2,00	2,789(7)	152,0	
O(99)	O(5)	0,82	1,80	2,615(16)	172,0	
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]						
N(3)	Cl(2)_#6	0,86	2,41	3,177(3)	149,2	<i>R</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]						
N(3)	Br(1)_#7	0,86	2,59	3,370(4)	150,8	<i>R</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup> (12)
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hpbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]Cl						
N(3)	Cl(1)_#8	0,86	2,29	3,092(7)	156,2	<i>D</i> (2); <i>C</i> <sub>1</sub> <sup>2</sup> (10)
N(5)	Cl(1)	0,86	2,23	3,039(7)	156,2	
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hpbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]Br						
N(3)	Br(1)_#9	0,86	2,27	3,073(7)	155,9	<i>D</i> (2); <i>C</i> <sub>1</sub> <sup>2</sup> (10)
N(5)	Br(1)	0,86	2,23	3,024(8)	153,6	
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O						
O(99)	O(2)	0,85	2,14	2,99(2)	173,5	<i>D</i> (2)

#1:  $x, 3/2-y, -1/2+z$ ; #2:  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; #3:  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ ; #4:  $-x+1, y-1/2, -z-1/2$ ; #5:  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #6:  $1-x, -y, -z$ ; #7:  $1-x, -y, 2-z$ ; #8:  $-1/2+x, 1/2-y, z$ ; #9:  $-1/2+x, 3/2-y, z$ .

## 5.4. Struktura elektronowa i elektronowe widma absorpcyjne związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym

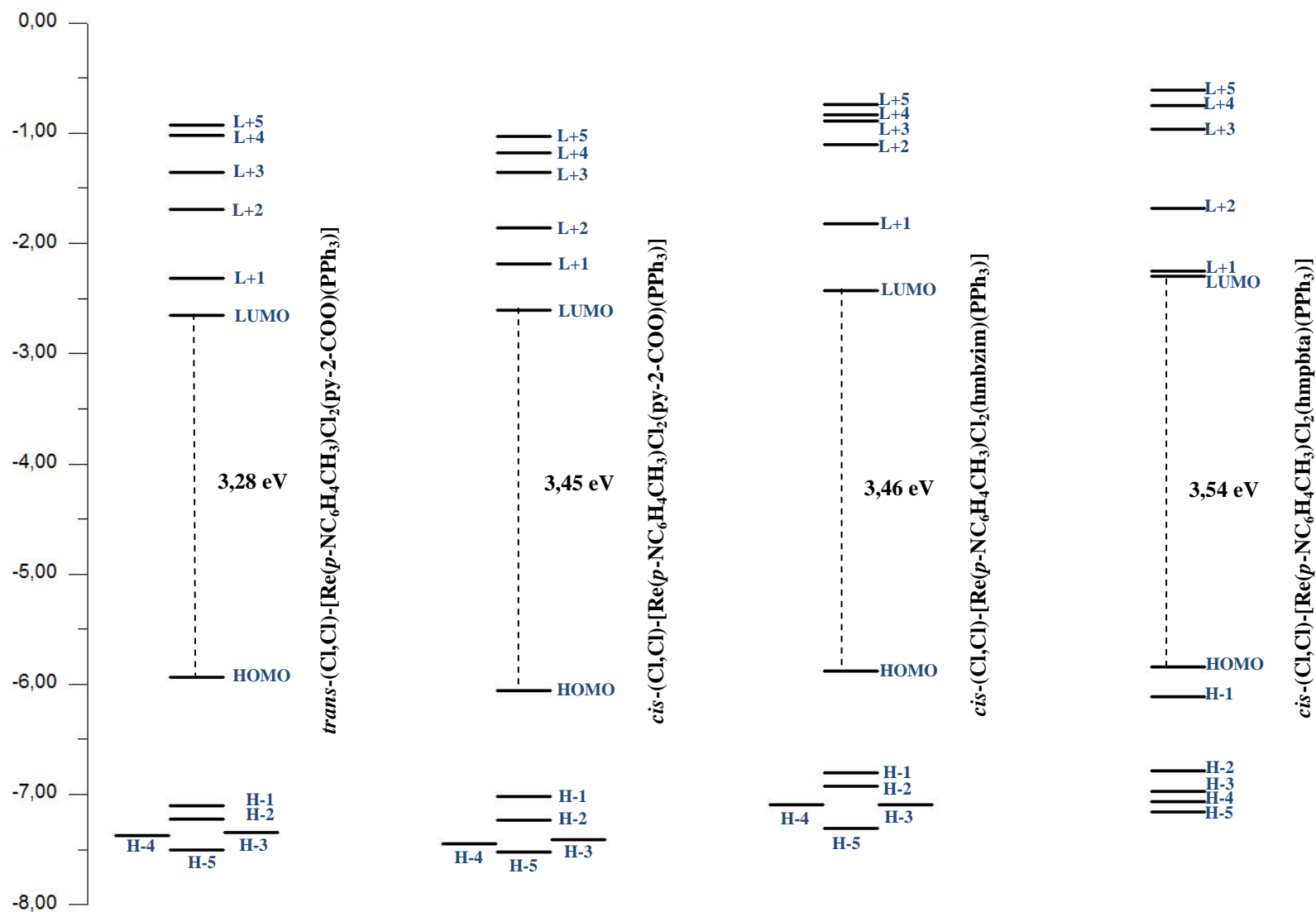
Wszystkie, otrzymane w ramach tej pracy, związki koordynacyjne renu(V) o wzorach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  oraz  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)]\text{X}$  są związkami zamkniętopowłokowymi ( $2S+1=1$ ). Jon renu na +5 stopniu utlenienia ma konfigurację elektronów walencyjnych  $(5d_{xy})^2$ . Atom renu, w otoczeniu oktaedrycznym, tworzy z sześcioma donorowymi atomami ligandów wiązania  $\sigma$ , przy wykorzystaniu orbitali  $5d_{x^2-y^2}$ ,  $5d_z^2$ ,  $6s$ ,  $6p_x$ ,  $6p_y$ ,  $6p_z$ . Orbital  $5d_{xy}$  pozostaje niewiążący, natomiast orbitale  $5d_{xz}$  i  $5d_{yz}$  mogą brać udział w tworzeniu wiązań  $\pi$ .

Badania strukturalne potwierdziły obecność wiązania potrójnego pomiędzy atomem renu a atomem azotu liganda imidowego. Oznacza to, że niezapełnione orbitale  $5d_{xz}$  oraz  $5d_{yz}$  atomu renu nakładają się z zapełnionymi orbitalami  $p_x$  i  $p_y$  atomu azotu, dając tym samym dwa wiążące i dwa antywiążące orbitale  $\pi$ .

Dla wszystkich otrzymanych imidowych związków koordynacyjnych renu(V) energie poziomów orbitali cząsteczkowych oraz udział orbitali atomowych w zajętych (HOMO) i niezajętych (LUMO) orbitalach cząsteczkowych wyznaczono w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne w metodzie DFT. Umożliwiło to określenie wpływu rodzaju N,O-donorowego liganda chelatowego na strukturę elektronową badanych związków renu(V). Wyniki tych obliczeń zostały omówione w kolejnych podrozdziałach.

### 5.4.1. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$

Energie wybranych najwyższej energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i najniższej energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków: *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ , *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ , *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$  oraz *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$  przedstawiono na rysunku 5.11. W tabeli 5.10. zebrano charakterystyki wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych tych związków. Dane dotyczące orbitali cząsteczkowych pozostałych związków typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  zebrano w materiałach dodatkowych (Rysunek S4, Tabela S4).



**Rys. 5.11.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla przykładowych związków koordynacyjnych typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)].

**Tabela 5.10.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]	
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	
L+5	-0,93	π*(PPh <sub>3</sub> )	-1,03	π*(PPh <sub>3</sub> )	-0,73	π*(PPh <sub>3</sub> )/ π*(hmbzim)/ d 80% / 15% / 5%	-0,60	π*(PPh <sub>3</sub> )/ d 90% / 10%	
L+4	-1,02	π*(PPh <sub>3</sub> )/ d 87% / 13%	-1,17	π*(PPh <sub>3</sub> )/ d 82% / 18%	-0,83	π*(hmbzim)/ π*(PPh <sub>3</sub> ) 70% / 30%	-0,74	π*(PPh <sub>3</sub> )	
L+3	-1,35	π*(py-2-COO)	-1,35	π*(py-2-COO)	-0,88	π*(PPh <sub>3</sub> )	-0,96	π*(PPh <sub>3</sub> )/ d 88% / 12%	
L+2	-1,69	π*(py-2-COO)/ d/ π*( <i>p</i> -tol) 45% / 35% / 20%	-1,85	π*(py-2-COO)/ d/ π*( <i>p</i> -tol) 50% / 30% / 20%	-1,10	d/ π*(PPh <sub>3</sub> ) 30% / 70%	-1,67	d/ π*( <i>p</i> -tol)/ π*(hmpbta) 48% / 30% / 22%	
L+1	-2,32	π*(py-2-COO)/ d/ π*( <i>p</i> -tol) 60% / 25% / 15%	-2,18	π*(py-2-COO)/ d/ π*( <i>p</i> -tol) 52% / 30% / 18%	-1,82	d/ π*( <i>p</i> -tol)/ π*(hmbzim) 55% / 35% / 10%	-2,25	π*(hmpbta)/ d/ π*( <i>p</i> -tol) 75% / 15% / 10%	
L	-2,65	π*( <i>p</i> -tol)/ d 60% / 40%	-2,60	π*( <i>p</i> -tol)/ d/ π*(py-2-COO) 50% / 40% / 10%	-2,42	π*( <i>p</i> -tol)/ d/ π*(hmbzim) 55% / 40% / 5%	-2,29	π*( <i>p</i> -tol)/ d/ π*(hmpbta) 50% / 37% / 13%	
H	-5,93	d/ π(Cl) 62% / 38%	-6,05	d/ π(Cl)/ π(py-2-COO) 65% / 25% / 10%	-5,88	d/ π(Cl)/ π(hmbzim) 65% / 20% / 15%	-5,84	d/ π(Cl)/ π(hmpbta) 60% / 22% / 18%	
H-1	-7,10	π( <i>p</i> -tol)/ d/ π(PPh <sub>3</sub> ) 60% / 20% / 20%	-7,01	π( <i>p</i> -tol)/ d/ π(Cl) 72% / 15% / 13%	-6,80	π( <i>p</i> -tol)/ π(hmbzim)/ d/ π(Cl) 60% / 18% / 12% / 10%	-6,11	π(hmpbta)/ π( <i>p</i> -tol)/ d 75% / 15% / 10%	
H-2	-7,22	π(PPh <sub>3</sub> )/ π( <i>p</i> -tol)/ d 75% / 15% / 10%	-7,23	π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl)/ d 80% / 10% / 10%	-6,92	π(hmbzim)/ π( <i>p</i> -tol)/ π(Cl) 60% / 25% / 15%	-6,78	π( <i>p</i> -tol)/ π(hmpbta)/ d/ π(Cl) 50% / 30% / 10% / 10%	
H-3	-7,34	π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl) 95% / 5%	-7,40	π(PPh <sub>3</sub> )	-7,08	π(hmbzim)/ π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl) 65% / 25% / 10%	-6,96	π(hmpbta)/ π(PPh <sub>3</sub> )/ π( <i>p</i> -tol) 85% / 15% / 10%	
H-4	-7,37	π(PPh <sub>3</sub> )	-7,44	π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl) 85% / 15%	-7,09	π(hmbzim)/ π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl) 65% / 25% / 10%	-7,06	π(PPh <sub>3</sub> )	
H-5	-7,50	π(PPh <sub>3</sub> )/ π(Cl) 90% / 10%	-7,52	π(PPh <sub>3</sub> )	-7,31	π(PPh <sub>3</sub> )	-7,16	π(hmpbta)/ π(Cl) 80% / 20%	

Analiza danych zebranych w tabeli 5.10 oraz na rysunku 5.11 pozwala stwierdzić, iż pomiędzy związkami *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)] oraz *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)] występują różnice w energii i charakterze orbitali cząsteczkowych, w zależności od typu izomerii jonów halogenowych oraz rodzaju liganda N,O-donorowego.

We wszystkich zaprezentowanych związkach najwyższy obsadzony orbital cząsteczkowy ma charakter głównie niewiążących orbitali  $5d_{xy}$  atomu renu (około 60%) oraz  $3p_{\pi}$  jonów chlorkowych. W przypadku izomerów *cis*, pewien wkład w orbital HOMO mają również orbitale  $\pi$  liganda N,O-donorowego (10 – 20%), podczas gdy w przypadku izomeru *trans*, wkład ten jest bliski zeru. Poziom HOMO-1 jest zlokalizowany na wiązaniu  $\pi_{Re\equiv NR}$  powstającym w wyniku oddziaływania wiążących orbitali  $p$  atomu azotu z orbitalami  $d_{\pi}$  atomu metalu (10 – 20%), w którym przeważający udział ma ligand *p*-toluidynowy (około 60%). Dodatkowo widoczny jest tutaj pewien udział orbitali pozostałych ligandów: PPh<sub>3</sub>, Cl bądź liganda N,O-donorowego. Wyjątek stanowi tu poziom HOMO-1 związku koordynacyjnego, w którym znajduje się ligand z fenolową grupą hydroksylową. W tym przypadku przeważający wkład (75%) w HOMO-1 stanowią orbitale liganda N,O-donorowego, natomiast orbitale *p*-toluidyny oraz orbitale  $d$ , stanowią odpowiednio 15 i 10%. Pozostałe najwyższe zajęte orbitale cząsteczkowe utworzone są głównie z orbitali trifenylfosfiny i jonów halogenowych, natomiast w przypadku związków z ligandami azowymi, znaczący wkład mają również orbitale liganda N,O-donorowego.

Najniższe wirtualne orbitale cząsteczkowe są zlokalizowane na wiązaniu  $\pi^*_{Re\equiv NR}$ , w którym udział orbitali *p*-toluidyny wynosi od 50 do 60%, a udział orbitali  $5d_{xz}$  atomu renu obejmuje około 40%. Analogicznie jak w przypadku HOMO, udział orbitali jonów halogenowych w LUMO jest uzależniony od ich konfiguracji. Dla związków koordynacyjnych o jonach halogenowych zajmujących pozycje *cis* względem siebie, udział orbitali liganda N,O-donorowego zawiera się w granicach od 10 do 15%, w przypadku izomeru *trans* ich udział jest bliski zeru. W LUMO+1 i LUMO+2 pewien udział odgrywają orbitale wiązania  $\pi^*_{Re\equiv NR}$  (orbitale  $5d_{xz}$  oraz  $5d_{yz}$  renu), jednak w poziomach tych przeważa wkład liganda N,O-donorowego. Orbital  $5d_{x^2-y^2}$  renu biorący udział w tworzeniu wiązania  $\pi^*_{Re\equiv NR}$  odgrywa rolę w poziomie LUMO+4 w związkach z kwasami karboksylowymi oraz w LUMO+5 w przypadku związków z ligandami azolowymi. Natomiast orbitale  $5d_z^2$  wnoszą wkład w wyżej leżące wirtualne orbitale cząsteczkowe. Pozostałe orbitale wirtualne mają charakter mieszany, z przeważającym wkładem orbitali cząsteczki PPh<sub>3</sub>.

Analiza danych zawartych na rysunku 5.11 oraz w tabeli 5.10 pozwala zauważyć także pewne różnice w energii obsadzonych i wirtualnych orbitali związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ . Energia HOMO dla związków z ligandami azowymi jest wyższa niż w przypadku związków z kwasami karboksylowymi. Towarzyszy temu również wzrost energii LUMO tych związków, w rezultacie czego różnica energii HOMO–LUMO pomiędzy izomerami *cis* zmienia się w niewielkim stopniu. Wyjątek stanowi izomer *trans*, w którym to różnica energii pomiędzy najwyższym obsadzonym i najniższym wirtualnym orbitalem cząsteczkowym jest najmniejsza i wynosi 3,28 eV.

Dodatkowo, dla lepszego zobrazowania obsadzenia najwyższych zajętych i najniższych nieobsadzonych orbitali molekularnych, dla wszystkich analogów chlorkowych otrzymanych imidokompleksów renu(V) wyznaczono diagramy gęstości stanów (Density Of States - DOS), zebrane w materiałach dodatkowych (Tabela S5.).

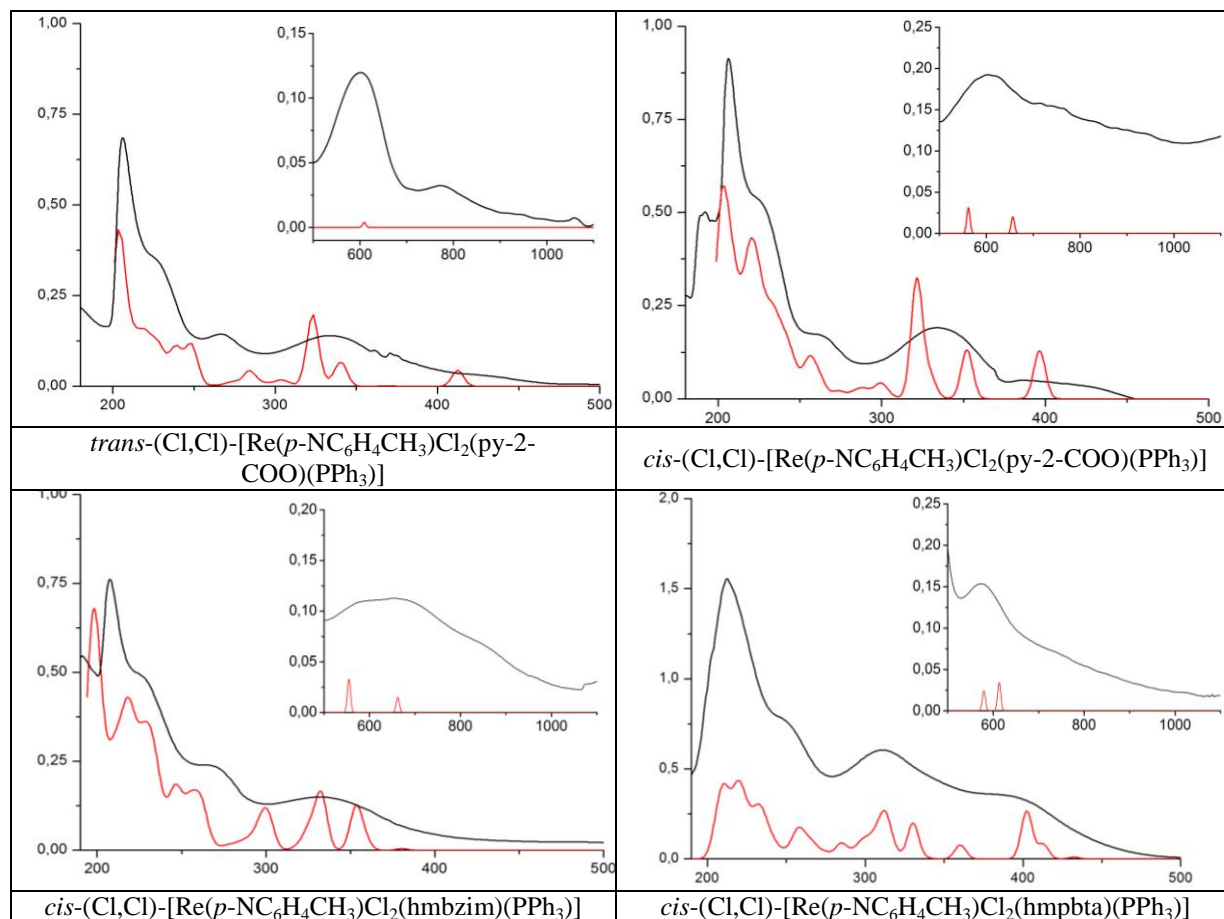
Zmierzone i obliczone elektronowe widma absorpcyjne związków *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ , *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ , *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$  i *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$  zamieszczono w tabeli 5.11. Widma pozostałych związków znajdują się w materiałach dodatkowych (Tabela S6.).

W widmach elektronowych badanych związków znajdują się dwa, trzy lub cztery pasma w zakresie widzialnym i od czterech do sześciu pasm w zakresie nadfioletu. Najniżej energetyczne pasma absorpcyjne odpowiadają przejściom pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO oraz HOMO i LUMO+1. Pasmom tym przypisuje się mieszany charakter zgodnie z ze zróżnicowanym udziałem ligandów w tych poziomach energetycznych: przejść pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami *d* atomu metalu (*LF* – Ligand Field), przejść z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandem a metalem (*LMCT* – Ligand-Metal Charge Transfer) oraz przejść z przeniesieniem ładunku z liganda na ligand (*LLCT* – Ligand-Ligand Charge Transfer). Pasma pojawiające w zakresie 250 – 400 nm mają mieszany charakter przejść z przeniesieniem ładunku z liganda na metal (*LMCT*) i z liganda na ligand (*LLCT*). Natomiast pasma najwyżej energetyczne odpowiadają przejściom w obrębie jednego liganda (*IL* – Intraligand).

Obliczone przejścia elektronowe są wyznaczone za pomocą funkcji gaussowskiej  $y = ce^{-bx^2}$ , gdzie *c* - odpowiada sile oscylatora, *b* = 0,04 nm<sup>-2</sup>. Rezultaty obliczeń metodą TDDFT, z wykorzystaniem modelu PCM (Polarizable Continuum Model) dla odwzorowania wpływu rozpuszczalnika, dobrze oddają wyniki eksperymentalne. Obliczone i

eksperymentalne krzywe na widmach elektronowych analogów chlorkowych otrzymanych związków wykazują dobrą zgodność.

**Tabela 5.11.** Zmierzone (czarne) i obliczone (czerwone) elektronowe widma absorpcyjne dla związków *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)] i *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)].





#### 5.4.2. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$

Energie kilku najwyżej energetycznych zajętych orbitali molekularnych (HOMO) i kilku najniżej energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków:  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+$  oraz  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$  przedstawiono na rysunku 5.12. W tabeli 5.12. zebrano charakterystyki wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych tych związków.

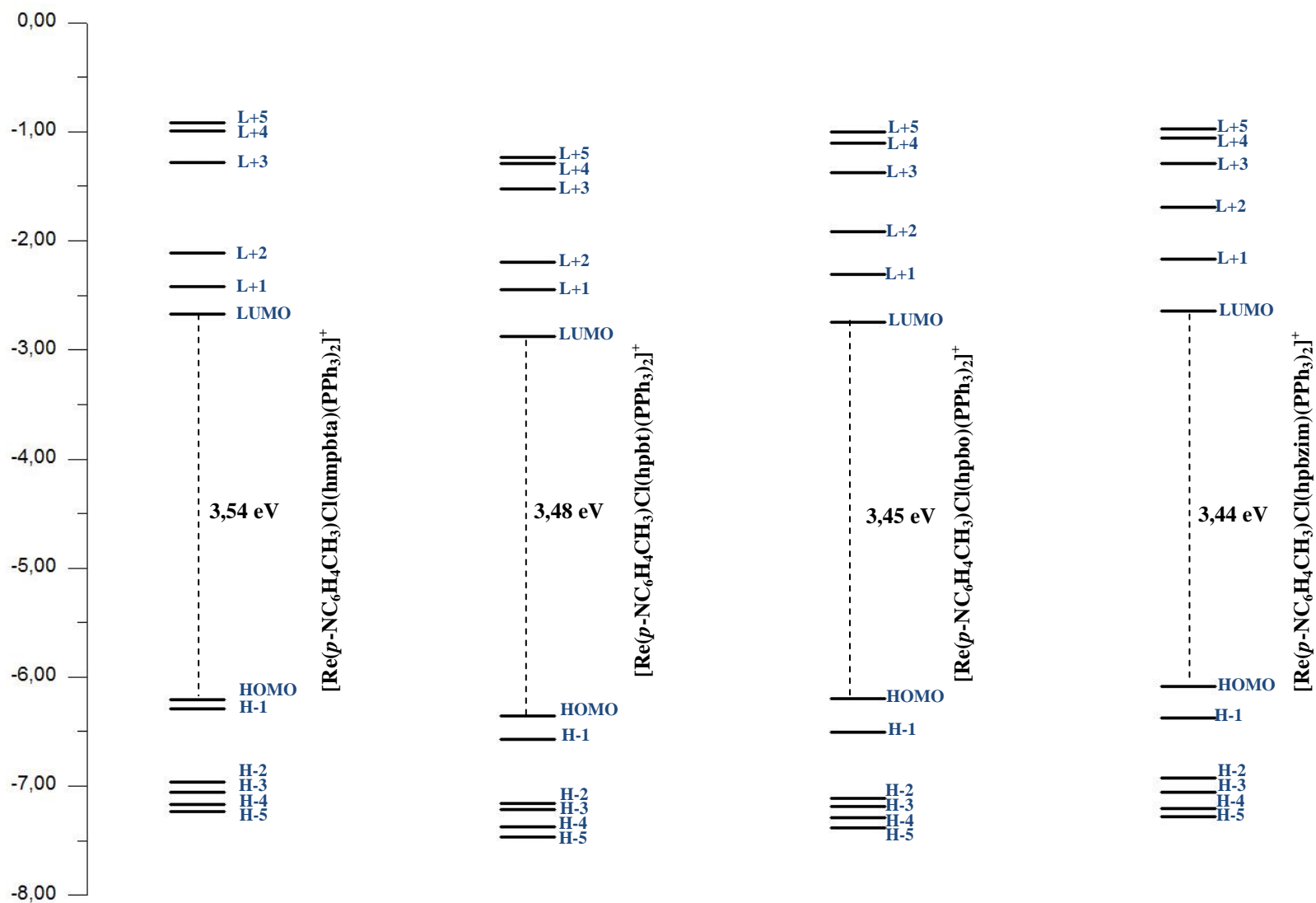
Analiza danych zawartych na rysunku 5.12. oraz w tabeli 5.12. pozwala stwierdzić, iż pomiędzy związkami  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+$  oraz  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$  nie występują wyraźne różnice w energii i charakterze orbitali cząsteczkowych.

We wszystkich przedstawionych związkach najwyżej energetyczny obsadzony orbital cząsteczkowy (HOMO) ma charakter niewiążących orbitali  $5d_{xy}$  atomu renu (30 – 45%),  $3p_\pi$  jonów chlorkowych, liganda N,O-donorowego oraz  $p$ -toluidyny. W poziomie HOMO-1, we wszystkich przypadkach, przeważający wkład mają orbitale liganda N,O-donorowego (35 – 45%) oraz orbitale  $d_\pi$  atomu metalu (20 – 30%). Pozostały wkład stanowią orbitale  $\text{PPh}_3$ ,  $p$ -toluidyny oraz jonu chlorkowego. Pozostałe obsadzone orbitale cząsteczkowe mają mieszany charakter i utworzone są głównie z orbitali trifenylfosfiny i liganda N,O-donorowego oraz, w mniejszym stopniu, z orbitali  $p$ -toluidyny i jonu chlorkowego.

Najniżej energetyczny nieobsadzony orbital cząsteczkowy (LUMO) składa się głównie z orbitali  $p$ -toluidyny (45%), biorących udział w tworzeniu wiązania  $\pi^*_{\text{Re}=\text{NR}}$ , oraz orbitali liganda N,O-donorowego. Znaczący udział wiązania  $\pi^*_{\text{Re}=\text{NR}}$  jest obecny również w poziomach LUMO+1 oraz LUMO+2, w postaci orbitali  $5d_{xz}$  oraz  $5d_{yz}$ , przy jednoczesnym dużym wkładzie orbitali liganda chelatowego. Wiązanie  $\pi^*_{\text{Re}=\text{NR}}$ , w postaci orbitali  $5d_{x^2-y^2}$ , ma swój wkład także w orbitalach LUMO+3, a w przypadku związku z 2(2'-hydroksyfenylo)benzotiazolem także w LUMO+4. Z kolei orbitale  $5d_z^2$  wnoszą wkład w wyżej leżące wirtualne orbitale molekularne. Pozostałe nieobsadzone orbitale mają charakter mieszany, z przeważającym wkładem orbitali cząsteczki  $\text{PPh}_3$ .

Tabela 5.13. przedstawia zmierzone i obliczone elektronowe widma absorpcyjne dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  oraz kationów  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+$  i

$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Na widmach tych, w zakresie światła widzialnego występują cztery pasma, natomiast w zakresie nadfioletu od czterech do sześciu pasm. Pasma najniżej energetyczne, występujące w zakresie 500 – 630 nm, odpowiadają przejściom z HOMO i HOMO-1 na LUMO i LUMO+1. Przypisuje się im mieszany charakter ze względu na udział ligandów w tych poziomach energetycznych cząsteczki: przejść pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami  $d$  atomu metalu ( $LF$  – Ligand Field), przejść z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandem a metalem ( $LMCT$  – Ligand-Metal Charge Transfer) oraz przejść z przeniesieniem ładunku z liganda na ligand ( $LLCT$  – Ligand-Ligand Charge Transfer). Z kolei pasma wyżej energetyczne mają mieszany charakter przejść z przeniesieniem ładunku z liganda na metal ( $LMCT$ ), z liganda na ligand ( $LLCT$ ) oraz w obrębie jednego liganda ( $IL$  – Intraligand).

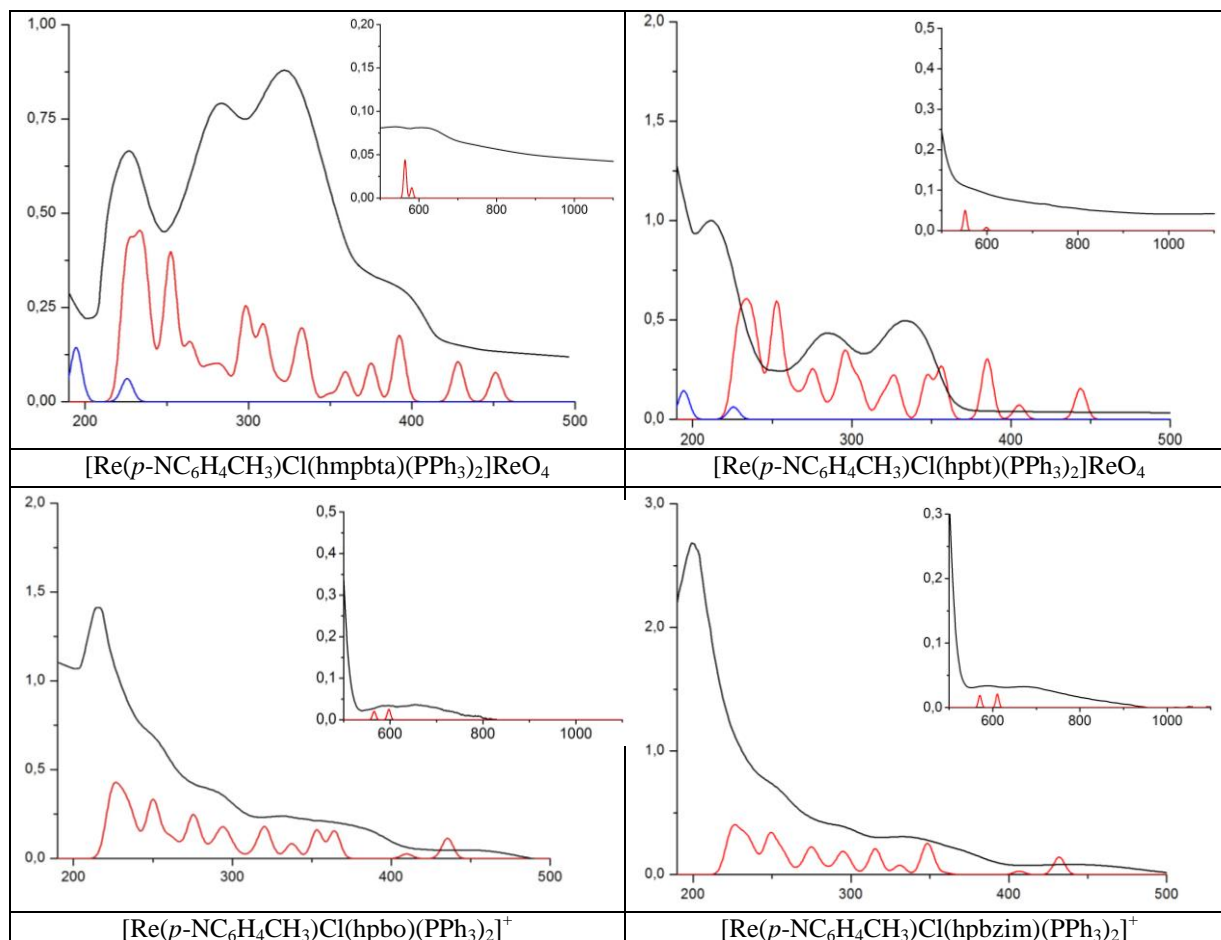


**Rys. 5.12.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .

**Tabela 5.12.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .

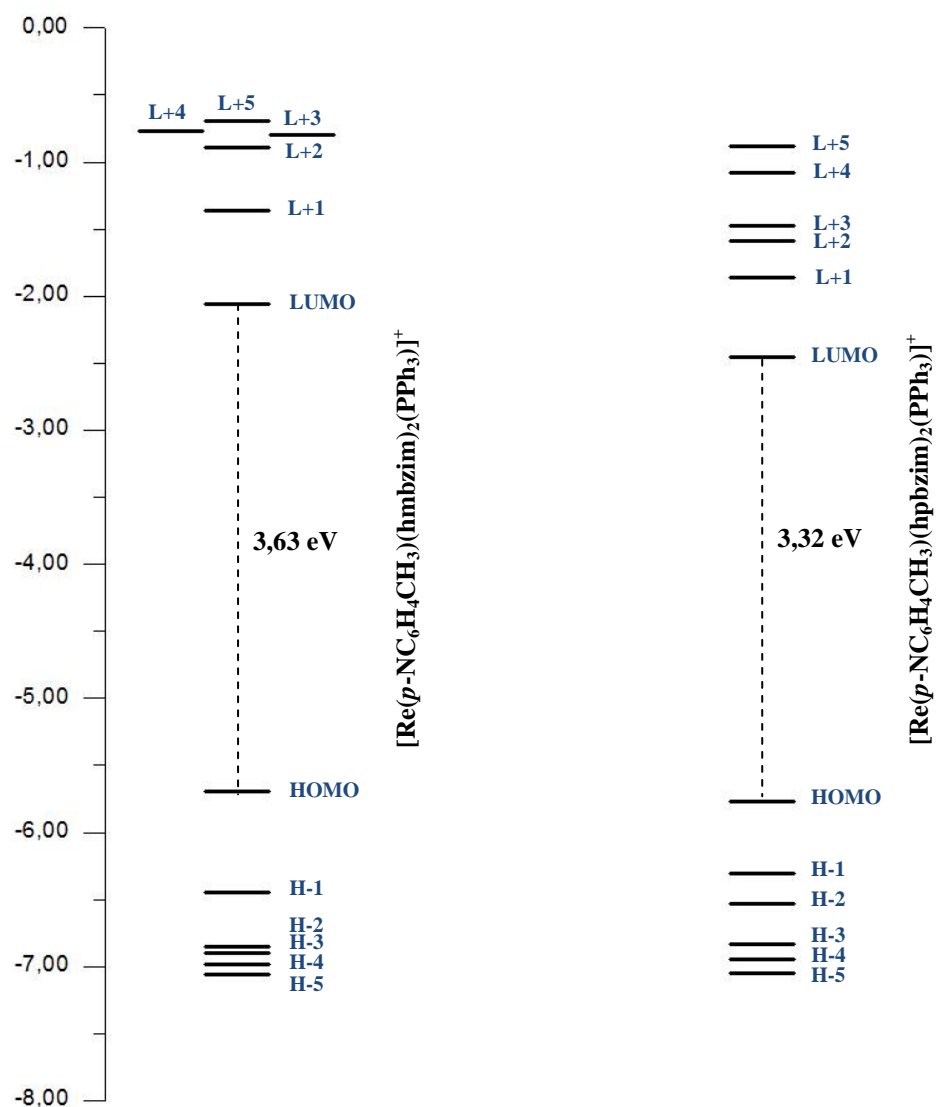
	$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]^+$			$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]^+$			$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+$			$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$		
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,92	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,23	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,00	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,96	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,96	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,96	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-0,99	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,28	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi^*(\text{hpbt})$ 90% / 5% / 5%	-1,10	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,06	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,06	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,06	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+3	-1,28	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-1,52	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi^*(\text{hpbt})$ 80% / 15% / 5%	-1,37	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-1,29	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-1,29	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-1,29	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%
L+2	-2,11	$\text{d}/\pi^*(\text{hmpbta})/\pi^*(p\text{-tol})$ 40% / 35% / 25%	-2,19	$\pi^*(\text{hpbt})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 55% / 30% / 15%	-1,91	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 75% / 15% / 10%	-1,69	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 85% / 10% / 5%	-1,69	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 85% / 10% / 5%	-1,69	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 85% / 10% / 5%
L+1	-2,42	$\pi^*(\text{hmpbta})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 56% / 24% / 20%	-2,45	$\pi^*(\text{hpbt})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 40% / 35% / 25%	-2,30	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hpbo})$ 50% / 30% / 20%	-2,16	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hpbzim})$ 50% / 30% / 30%	-2,16	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hpbzim})$ 50% / 30% / 30%	-2,16	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hpbzim})$ 50% / 30% / 30%
L	-2,67	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hmpbta})$ 45% / 35% / 20%	-2,87	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbt})$ 45% / 35% / 20%	-2,74	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbo})$ 45% / 35% / 20%	-2,63	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbzim})$ 45% / 40% / 15%	-2,63	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbzim})$ 45% / 40% / 15%	-2,63	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbzim})$ 45% / 40% / 15%
H	-6,21	$\pi(\text{hmpbta})/\text{d}/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{Cl})$ 45% / 30% / 15% / 10%	-6,36	$\text{d}/\pi(\text{hpbt})/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{Cl})$ 40% / 40% / 10% / 10%	-6,19	$\text{d}/\pi(\text{hpbo})/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 40% / 40% / 10% / 10%	-6,08	$\text{d}/\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 35% / 10% / 10%	-6,08	$\text{d}/\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 35% / 10% / 10%	-6,08	$\text{d}/\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 35% / 10% / 10%
H-1	-6,29	$\pi(\text{hmpbta})/\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{PPh}_3)$ 45% / 30% / 15% / 10%	-6,57	$\pi(\text{hpbt})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 40% / 30% / 20% / 10%	-6,51	$\pi(\text{hpbo})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 35% / 20% / 20% / 15% / 10%	-6,37	$\pi(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 20% / 15% / 10% / 10%	-6,37	$\pi(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 20% / 15% / 10% / 10%	-6,37	$\pi(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 20% / 15% / 10% / 10%
H-2	-6,96	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmpbta})/\pi(\text{Cl})$ 60% / 30% / 10%	-7,15	$\pi(\text{hpbt})/\pi(\text{PPh}_3)$ 70% / 30%	-7,10	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})/\text{d}$ 50% / 40% / 10%	-6,92	$\pi(\text{hpbzim})$	-6,92	$\pi(\text{hpbzim})$	-6,92	$\pi(\text{hpbzim})$
H-3	-7,05	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmpbta})/\text{d}$ 40% / 30% / 20% / 10%	-7,21	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{hpbt})/\text{d}$ 50% / 30% / 10% / 10%	-7,18	$\pi(\text{hpbo})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 55% / 35% / 10%	-7,05	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 40% / 40% / 20%	-7,05	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 40% / 40% / 20%	-7,05	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 40% / 40% / 20%
H-4	-7,17	$\pi(\text{hmpbta})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 50% / 40% / 10%	-7,37	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hpbt})/\pi(p\text{-tol})$ 55% / 30% / 15%	-7,28	$\pi(\text{hpbo})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 50% / 40% / 10%	-7,20	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 40% / 15%	-7,20	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 40% / 15%	-7,20	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 45% / 40% / 15%
H-5	-7,23	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,46	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hpbt})$ 70% / 30%	-7,38	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,27	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi(p\text{-tol})$ 55% / 35% / 5% / 5%	-7,27	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi(p\text{-tol})$ 55% / 35% / 5% / 5%	-7,27	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi(p\text{-tol})$ 55% / 35% / 5% / 5%

**Tabela 5.13.** Zmierzone (czarne) i obliczone (czerwone dla kompleksu kationowego oraz niebieskie dla jonu  $\text{ReO}_4^-$ ) elektronowe widma absorpcyjne dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  oraz kationów  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$ .



#### 5.4.3. Związki koordynacyjne $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ i $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$

Na rysunku 5.13. przedstawiono energie kilku najwyżej energetycznych zajętych orbitali molekularnych (HOMO) i kilku najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków:  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ . W tabeli 5.14. zebrano charakterystyki wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych tych związków.



**Rys. 5.13.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ .

**Tabela 5.14.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ .

	$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$		$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$	
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,69	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,88	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-0,76	$\pi^*(\text{hmbzim})/\pi^*(\text{PPh}_3)$ 76% / 25%	-1,08	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+3	-0,79	$\pi^*(\text{hmbzim})/\pi^*(\text{PPh}_3)$ 70% / 30%	-1,48	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 60% / 25% / 15%
L+2	-0,88	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\pi^*(\text{hmbzim})$ 85% / 15%	-1,59	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}$ 90% / 10%
L+1	-1,35	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hmbzim})$ 56% / 24% / 20%	-1,86	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 50% / 30% / 20%
L	-2,05	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hmbzim})$ 50% / 40% / 10%	-2,45	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbzim})$ 45% / 35% / 20%
H	-5,69	$\text{d}/\pi(\text{hmbzim})$ 60% / 40%	-5,77	$\text{d}/\pi(\text{hpbzim})$ 55% / 45%
H-1	-6,44	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{hmbzim})/\text{d}$ 60% / 30% / 10%	-6,31	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})$ 85% / 15%
H-2	-6,85	$\pi(\text{hmbzim})$	-6,53	$\pi(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi(p\text{-tol})$ 75% / 15% / 10%
H-3	-6,89	$\pi(\text{hmbzim})$	-6,83	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})/\text{d}$ 65% / 25% / 10%
H-4	-6,98	$\pi(\text{hmbzim})/\pi(\text{PPh}_3)$ 85% / 15%	-6,95	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(\text{PPh}_3)$ 90% / 10%
H-5	-7,05	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmbzim})$ 65% / 35%	-7,05	$\pi(\text{hpbzim})$

Analiza danych zawartych na rysunku 5.13. oraz w tabeli 5.14. pozwala stwierdzić, iż pomiędzy związkami  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  nie występują wyraźne różnice w energii i charakterze orbitali cząsteczkowych.

We wszystkich przedstawionych związkach najwyżej energetyczny obsadzony orbital cząsteczkowy (HOMO) ma charakter niewiążących orbitali  $5d_{xy}$  atomu renu (55 – 60%) oraz liganda N,O-donorowego (40 - 45%). W poziomie HOMO-1, w przypadku związku zawierającego ligand z alkoholową grupą hydroksylową, przeważający wkład mają orbitale  $p$ -toluidyny (60%), a pozostały wkład stanowią orbitale liganda N,O-donorowego i orbitale  $d_\pi$  atomu metalu. Z kolei w przypadku związku z ligandem o fenolowej grupie hydroksylowej, decydujący wkład w HOMO-1 mają orbitale liganda N,O-donorowego (85%), a pozostały

stanowią orbitale *p*-toluidyny. Pozostałe obsadzone orbitale cząsteczkowe mają mieszany charakter. Dla związku  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  utworzone są z orbitali cząsteczki trifenylfosfiny i liganda N,O-donorowego, natomiast dla związku  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  również z orbitali *p*-toluidyny i orbitali  $d_\pi$  atomu metalu.

Najniższy energetyczny nieobsadzony orbital cząsteczkowy (LUMO), w obu przedstawionych przypadkach, składa się w głównej mierze z orbitali *p*-toluidyny (45 – 50%) i orbitali  $5d_{xz}$  metalu (35 – 40%) oraz, w mniejszym stopniu, z orbitali liganda N,O-donorowego. Znaczący udział wiązania  $\pi^*_{\text{Re}\equiv\text{NR}}$  jest obecny również w poziomie LUMO+1, w postaci orbitali  $5d_{yz}$  renu i orbitali *p*-toluidyny. W przypadku związku  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  poziom ten jednak składa się głównie z orbitali liganda chelatowego, stanowiących aż 50% udziału, natomiast w  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  udział ten jest dużo mniejszy. Ponadto, wiązanie  $\pi^*_{\text{Re}\equiv\text{NR}}$  w związku  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  ma swój wkład także w poziomie LUMO+3, w postaci orbitali  $5d_{x^2-y^2}$ . Z kolei orbitale  $5d_z^2$  w obu przedstawionych związkach wnoszą wkład w wyżej leżące wirtualne orbitale molekularne. Pozostałe nieobsadzone orbitale mają charakter mieszany i składają się głównie z orbitali cząsteczki  $\text{PPh}_3$  oraz liganda chelatowego.

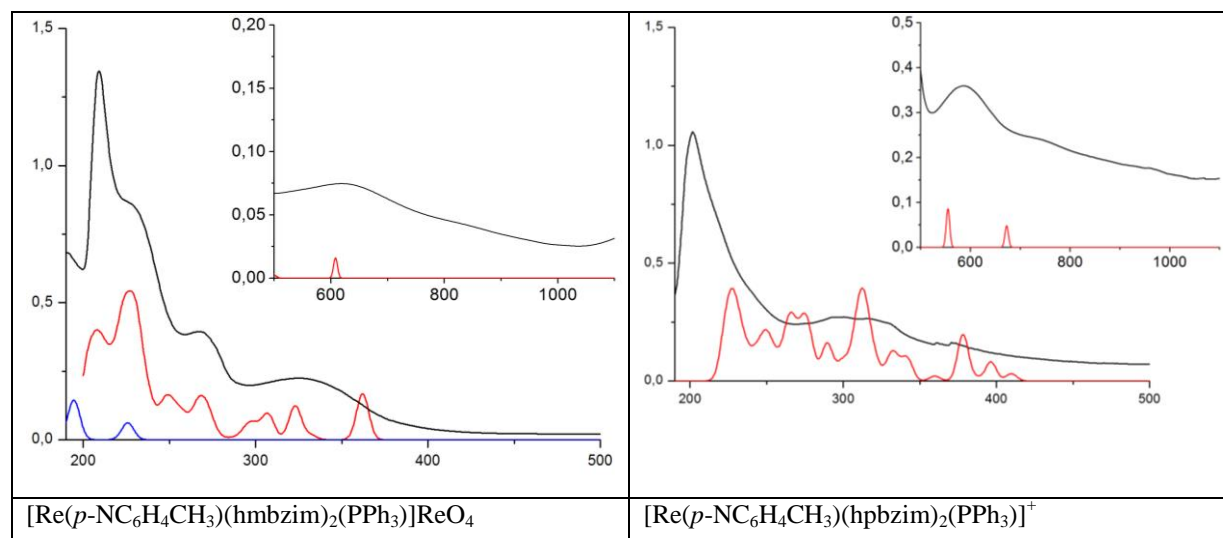
Analiza danych zawartych na rysunku 5.13 oraz w tabeli 5.14 pozwala zauważyć pewne różnice w energii obsadzonych i wirtualnych orbitali związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ . Energia HOMO dla obu związków jest porównywalna, natomiast energia poziomów LUMO, w przypadku związku z ligandem o alkoholowej grupie hydroksylowej jest znacznie wyższa. Wiąże się to ze wzrostem różnicy energii HOMO–LUMO pomiędzy związkami, która wynosi 3,32 eV dla  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$  i 3,63 eV dla  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ .

W tabeli 5.15. przedstawiono eksperymentalne (czarne) i obliczone (czerwone dla kompleksu kationowego i niebieskie dla jonu  $\text{ReO}_4^-$ ) elektronowe widma absorpcyjne związku koordynacyjnego  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  oraz kationu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ . Na widmach tych, w zakresie światła widzialnego występuje od dwóch do czterech pasm, natomiast w zakresie nadfioletu cztery pasma. Pasma najniższej energetyczne, występujące w zakresie 500 – 670 nm, odpowiadają przejściom z HOMO na LUMO i LUMO+1. Ze względu na udział ligandów w tych poziomach energetycznych cząsteczki przejściom tym przypisuje się mieszany charakter: przejść pomiędzy rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami *d* atomu metalu (*LF*), przejść z przeniesieniem ładunku pomiędzy ligandem a metalem (*LMCT*) oraz przejść z przeniesieniem ładunku z liganda na ligand (*LLCT*). Z kolei pasma wyżej energetyczne mają mieszany charakter przejść



z przeniesieniem ładunku z liganda na metal (*LMCT*), z liganda na ligand (*LLCT*) oraz w obrębie jednego liganda (*IL*).

**Tabela 5.15.** Zmierzone (czarne) i obliczone (czerwone dla kationu oraz niebieskie dla jonu  $\text{ReO}_4^-$ ) elektronowe widma absorpcyjne dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  oraz kationu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ .



## 5.7. Opis wiązania $[\text{Re}\equiv\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^{3+}$ w związkach renu(V) z pomocą analizy NBO.

Naturalne (zlokalizowane) orbitale wiązań w metodzie NBO są tworzone na bazie naturalnych orbitali hybrydowych (NHO), które z kolei powstają z naturalnych orbitali atomowych (NAO). Każdy naturalny orbital wiązania  $\sigma_{AB}$  może być zapisany jako liniowa kombinacja dwóch zlokalizowanych hybryd walencyjnych  $h_A$  i  $h_B$  zorientowanych na atomach A i B:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

, gdzie  $c_A$  i  $c_B$  to współczynniki polaryzacji, spełniające równanie:  $c_A^2 + c_B^2 = 1$ .

Zależność pomiędzy nimi zmienia się od  $c_A = c_B$  dla wiązania kowalencyjnego do  $c_A \gg c_B$  dla wiązania jonowego. Każdemu wiążącemu orbitalowi NBO  $\sigma$  (donorowi) odpowiada antywiązący orbital NBO  $\sigma^*$  (akceptor):

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B$$

Wiążące orbitale NBO nazywane są orbitalami typu Lewisa (*Lewis-type orbital*), a ich obsadzenie w przybliżeniu wynosi 2, natomiast orbitale niewiążące, akceptorowe, mają obsadzenie zbliżone do 0. W idealnej strukturze Lewisa wypełnione orbitale Lewisa,

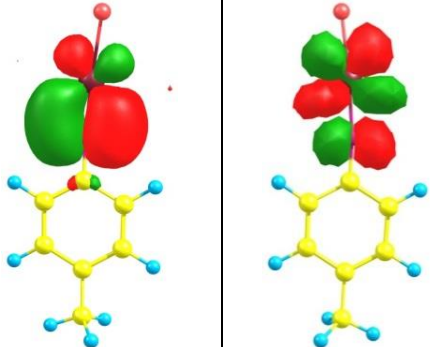
obsadzone dwoma elektronami, są uzupełniane/równoważone formalnie pustymi orbitalami niewiązącymi. Oddziaływanie pomiędzy zapełnionymi orbitalami Lewisa (donorami) a pustymi orbitalami akceptorowymi, prowadzi do zmniejszenia obsadzenia zlokalizowanych orbitali NBO idealnej struktury Lewisa, na korzyść pustych orbitali, co opisuje się jako efekt delokalizacji. Utworzeniu każdego wiązania w metodzie NBO towarzyszy energia oddziaływania donor–akceptor  $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$ , która jest określana na podstawie teorii zaburzeń drugiego rzędu:

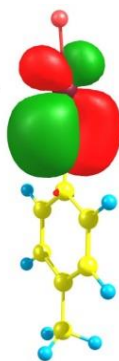
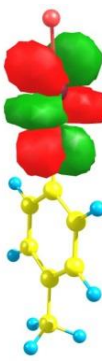
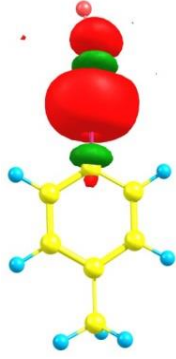
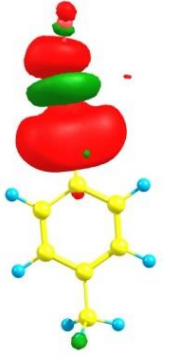
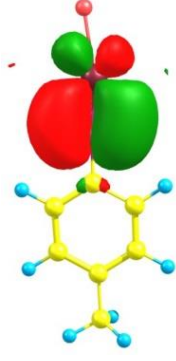
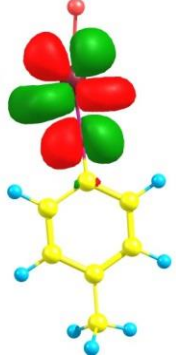
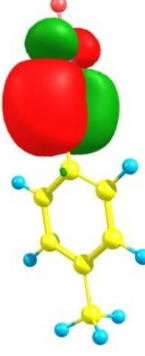
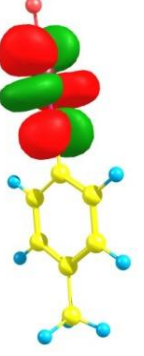
$$\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i},$$

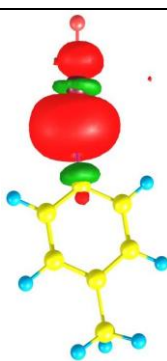
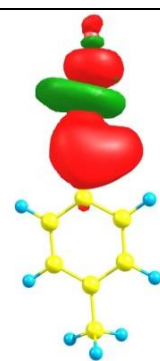
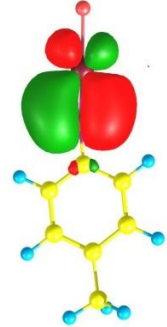
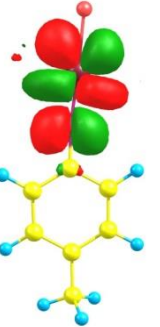
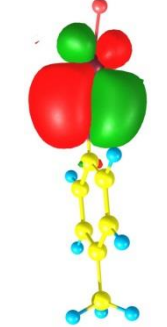
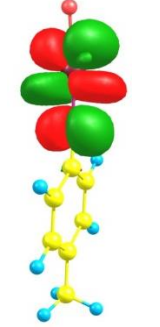


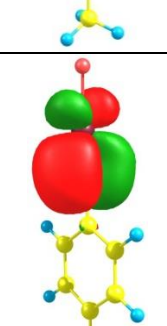
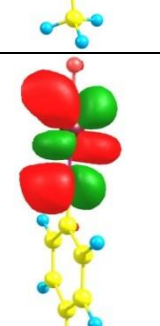
gdzie  $F$  jest operatorem Focka lub Kohn-Shama, a  $\varepsilon_i$  oraz  $\varepsilon_j$  są odpowiednio energiami orbitali NBO dla donora i akceptora gęstości elektronowej [129]. Oddziaływanie to prowadzi do obniżenia energii zapełnionego orbitalu donora o wartość  $\Delta E_{i \rightarrow j}^{(2)}$ , co z kolei zapewnia stabilizację wiązania donor-akceptor.

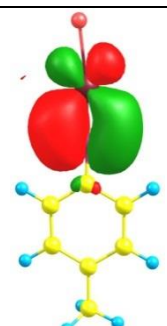
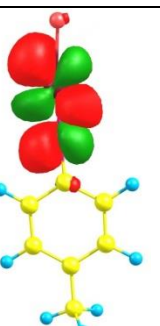
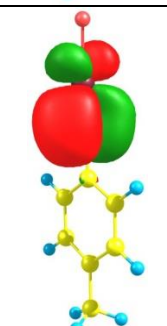
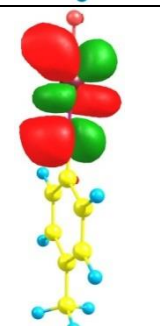

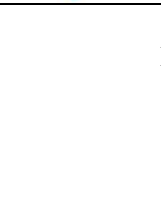
Charakterystyka orbitali tworzących wiązanie  $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}$  wyznaczonych metodą NBO (Natural Bond Orbitals) dla związków koordynacyjnych *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> oraz [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hpbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> została zawarta w tabeli 5.16. Dane dotyczące pozostałych związków zostały zebrane w materiałach dodatkowych (Tabela S7.)

**Tabela 5.16.** Kształt i obsadzenie orbitali wiązania  $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}$  związków koordynacyjnych *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> oraz [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hpbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> wyznaczonych metodą NBO (Natural Bond Orbitals Analysis).

<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,963	$\pi(\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}) = 0,608(\text{d})_{\text{Re}} [37,05\%] + 0,793(\text{p})_{\text{N}} [62,95\%]$		
0,197	$\pi^*(\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}) = 0,793(\text{d})_{\text{Re}} [62,95\%] - 0,608(\text{p})_{\text{N}} [37,05\%]$		

1,924	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,657(\text{d})_{\text{Re}} [43,23\%] + 0,753(\text{p})_{\text{N}} [56,77\%]$		
0,227	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,753(\text{d})_{\text{Re}} [56,77\%] - 0,657(\text{p})_{\text{N}} [43,23\%]$		
<b><i>cis-(Cl,Cl)-[Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</i></b>			
<i>Obsadzenie</i>	<i>Naturalny orbital wiązania</i>		
1,960	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,527(\text{s}^{0,48}\text{d}^{3,39})_{\text{Re}} [27,83\%] + 0,849(\text{sp}^{0,7})_{\text{N}} [72,17\%]$		
0,197	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,849(\text{s}^{0,48}\text{d}^{3,39})_{\text{Re}} [72,17\%] - 0,527(\text{sp}^{0,7})_{\text{N}} [27,83\%]$		
1,952	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,615(\text{d})_{\text{Re}} [37,82\%] + 0,788(\text{p})_{\text{N}} [62,18\%]$		
0,194	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,788(\text{d})_{\text{Re}} [62,18\%] - 0,615(\text{p})_{\text{N}} [37,82\%]$		
1,913	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,637(\text{d})_{\text{Re}} [40,54\%] + 0,771(\text{p})_{\text{N}} [59,46\%]$		
0,277	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,771(\text{d})_{\text{Re}} [59,46\%] - 0,637(\text{p})_{\text{N}} [40,54\%]$		

[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,954	σ(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,513(s <sup>0,53</sup> d <sup>3,25</sup> ) <sub>Re</sub> [26,37%] + 0,858(sp <sup>0,69</sup> ) <sub>N</sub> [73,63%]		
0,209	σ*(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,858(s <sup>0,53</sup> d <sup>3,25</sup> ) <sub>Re</sub> [73,63%] - 0,513(sp <sup>0,69</sup> ) <sub>N</sub> [26,37%]		
1,956	π(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,625(d) <sub>Re</sub> [39,17%] + 0,779(p) <sub>N</sub> [60,83%]		
0,174	π*(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,779(d) <sub>Re</sub> [60,83%] - 0,625(p) <sub>N</sub> [39,17%]		
1,915	π(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,652(d) <sub>Re</sub> [42,61%] + 0,757(p) <sub>N</sub> [57,39%]		
0,306	π*(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,757(d) <sub>Re</sub> [57,39%] - 0,652(p) <sub>N</sub> [42,61%]		

[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hpbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,964	π(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,618(d) <sub>Re</sub> [38,20%] + 0,786(p) <sub>N</sub> [61,80%]		
0,193	π*(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,786(d) <sub>Re</sub> [61,80%] - 0,618(p) <sub>N</sub> [38,20%]		
1,921	π(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,648(d) <sub>Re</sub> [42,00%] + 0,761(p) <sub>N</sub> [58,00%]		
0,297	π*(Re-N <sub>imido</sub> ) = 0,761(d) <sub>Re</sub> [58,00%] - 0,648(p) <sub>N</sub> [42,00%]		

Z danych zawartych w tabeli 5.16 wynika, że we wszystkich przedstawionych imidowych związkach koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$ , zarówno obojętnych jak i kationowych mono- i dwupodstawionych cząsteczką liganda, wiązanie pomiędzy atomem  $\text{renu}$  a atomem azotu liganda imidowego jest wiązaniem potrójnym.

Zgodnie z wynikami analizy NBO, zbadane związki  $\text{renu(V)}$  można podzielić na dwie grupy: związki, w których analiza NBO pozwoliła na wykrycie trzech naturalnych orbitali wiązania  $\text{Re-N}_{\text{imido}}$ , oraz związki, w których analiza ta, wykazała obecność dwóch naturalnych orbitali wiązania  $\text{Re-N}_{\text{imido}}$ .

W przypadku pierwszej grupy, analiza składu naturalnych orbitali wiązania  $\text{Re-N}_{\text{imido}}$  pozwala stwierdzić obecność jednego wiązania o charakterze  $\sigma$  i dwóch wiązań o charakterze  $\pi$ . Wiązanie  $\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}})$  powstaje poprzez nakładanie się zhybrydyzowanego orbitalu atomu  $\text{renu}$ , powstałego z orbitali  $s$  i  $d$ , ze zhybrydyzowanym orbitalem atomu azotu liganda imidowego, powstałego z orbitali  $s$  i  $p$ . Wiązanie to, we wszystkich zbadanych przypadkach, jest silnie spolaryzowane w kierunku atomu azotu, a udział orbitali atomu  $\text{renu}$  mieści się w przedziale 26,00–27,83%. Oba wiązania  $\pi$  powstają przez nakładanie się orbitalu  $d$  atomu  $\text{renu}$  z orbitalem  $p$  atomu azotu. W porównaniu z wiązaniem  $\sigma$  są one słabiej spolaryzowane w kierunku atomu azotu, a udział orbitalu  $d$  atomu  $\text{renu}$  wynosi 37,04–42,61%.

W przypadku związków należących do drugiej grupy, analiza składu naturalnych orbitali wiązania  $\text{Re-N}_{\text{imido}}$  pozwala stwierdzić obecność dwóch wiązań typu  $\pi$ . Wiązania  $\sigma$  nie są wykazywane w analizie ze względu na bardzo silny udział charakteru jonowego tych wiązań. Oba wiązania są spolaryzowane w kierunku atomu azotu i powstają poprzez nakładanie się orbitali  $d$  atomu  $\text{renu}$  z orbitalami  $p$  atomu azotu liganda imidowego. Udział orbitalu  $d$  metalu w tych wiązaniach zawiera się w przedziale 36,53–43,23%.

**Tabela 5.17.** Charakterystyka orbitali donorowych i akceptorowych oraz energie stabilizacji  $\Delta E_{ij}$  dla związków  $\text{trans}-(\text{Cl},\text{Cl})\text{-}[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ .

Orbital donorowy	Obsadzenie	Orbital akceptorowy	$\Delta E_{ij}$ [kcal/mol]
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,26</sup> ) <sub>N</sub>	1.500	LP*(2)Re [(sp <sup>0,12</sup> d <sup>0,99</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	402,50 101,01
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )(hpbzim) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>			
(sp <sup>1,31</sup> ) <sub>N</sub>	1.506	LP*(2)Re [(d) <sub>Re</sub> ] LP*(3)Re [(sp <sup>0,21</sup> d <sup>0,46</sup> ) <sub>Re</sub> ]	476,63 159,25

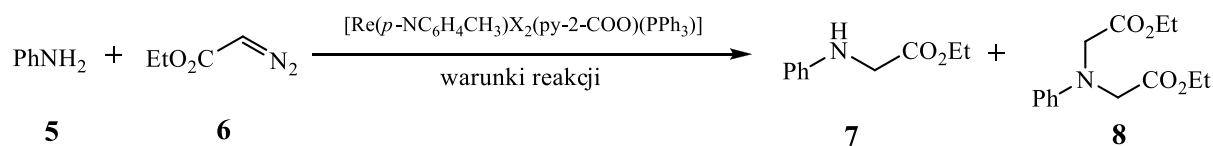
W tej grupie związków wiązanie  $\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}})$  jest wiązaniem donorowo-akceptorowym. Atom azotu liganda imidowego posiada jedną wolną parę elektronową, która jest silnie zdelokalizowana na akceptorowym orbitalu atomu renu. W tabeli 5.17. przedstawiono charakterystykę orbitali wolnej pary elektronowej atomu azotu liganda imidowego, charakter orbitali akceptorowych oraz wartości energii stabilizacji  $\Delta E_{ij}$ , wynikających z oddziaływania pomiędzy orbitalami donorowymi (zajętymi) a akceptorowymi (wolnymi) dla przykładowych imidowych związków koordynacyjnych renu(V). Dane dotyczące pozostałych omawianych związków renu, znajdują się w materiałach dodatkowych (Tabela S8.). Z danych zawartych w tabeli wynika, że wolna para elektronowa atomu azotu silnie oddziałuje z niewiążącymi orbitalami NBO atomu renu, o charakterze *d* i *spd*. Wskazuje na to wyraźne obniżenie gęstości elektronowej na orbitalach zajętych przez wolną parę elektronową atomu azotu.

## **5.6. Badania katalityczne wybranych związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym**

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadzono wstępne badania aktywności katalitycznej 14 imidozwiązków renu(V). Dzięki współpracy z grupą badawczą Prof. Francisco Alonso z Universidad de Alicante zbadano aktywność katalityczną czterech związków koordynacyjnych względem reakcji syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny, natomiast we współpracy z grupą badawczą Prof. Georgiy B. Shul'pina z Russian Academy of Sciences oraz Prof. Armando J. L. Pombeiro z Universidad de Lisboa, zbadano aktywność katalityczną pozostałych 10 związków względem reakcji utlenienia alkanów i alkoholi.

### **5.6.1. Synteza N-podstawionych estrów etylowych glicyny**

Aktywność katalityczna imidozwiązków renu(V) została zbadana względem reakcji amin z diazoocetanem etylu, prowadzących do N-podstawionych estrów etylowych glicyny (Rys. 5.14). Jako układ modelowy wybrano reakcję z aniliną, umożliwiającą zbadanie selektywności katalizatorów, jako że obecność dwóch wiązań N-H prowadzi do powstania dwóch produktów (**7** i **8**). Wyniki badań katalitycznych zebrano w tabeli 5.18.



**Rys. 5.14.** Reakcja syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny katalizowana przez związki renu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$

Z danych zawartych w tabeli 5.18. wynika że wszystkie cztery związki renu: *trans*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**1**), *trans*-(Br,Br)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**2**), *cis*-(Cl,Cl)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**3**) oraz *cis*-(Br,Br)- $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$  (**4**) katalizują reakcję syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny, a ich aktywność katalityczna wyraźnie zależy od warunków w jakich prowadzona jest reakcja.

**Tabela 5.18.** Wyniki reakcji syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny katalizowanych przez związki koordynacyjne renu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{py-2-COO})(\text{PPh}_3)]$ .<sup>a</sup>

Katalizator	Warunki reakcji	Konwersja ( <b>7,8</b> ) [%] <sup>b</sup>
<i>trans</i> -Cl,Cl ( <b>1</b> )	toluen (powietrze)	---
<i>trans</i> -Cl,Cl ( <b>1</b> )	brak (powietrze)	17 (0)
<i>trans</i> -Cl,Cl ( <b>1</b> )	brak (Ar)	42 (4)
<i>trans</i> -Br,Br ( <b>2</b> )	brak (Ar)	53 (17)
<i>trans</i> -Br,Br ( <b>2</b> ) <sup>c</sup>	brak (Ar)	54
<i>trans</i> -Br,Br ( <b>2</b> )	brak (Ar) <sup>d</sup>	17
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	brak (Ar)	62 (14)
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	brak (Ar) <sup>e</sup>	7
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	aceton (Ar)	--- <sup>f</sup>
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Ar)	17
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	CHCl <sub>3</sub> (Ar)	19
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	MeOH (Ar)	10
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	MeCN (Ar)	5
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	MeNO <sub>2</sub> (Ar)	23
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	DMF (Ar)	7
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> )	toluen (Ar)	5
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> ) <sup>c</sup>	brak (Ar)	67 (12)
<i>cis</i> -Cl,Cl ( <b>3</b> ) <sup>c</sup>	brak (powietrze)	19
<i>cis</i> -Br,Br ( <b>4</b> )	brak (Ar)	54 (8)

<sup>a</sup> Warunki reakcji: **5** (0,5 mmol), **6** (0,5 mmol), związek renu (2,5 mg), rozpuszczalnik (2,0 mL), 70°C, 24 h, chyba że reakcja rozpoczęła się wcześniej.

<sup>b</sup> Konwersja w produkt **7**; konwersja w produkt **8** podana jest w nawiasach.

<sup>c</sup> Użyto 5.0 mg związku renu.

<sup>d</sup> Reakcja prowadzona przy napromieniowywaniu mikrofalami (30 W, 70°C, 30 min)

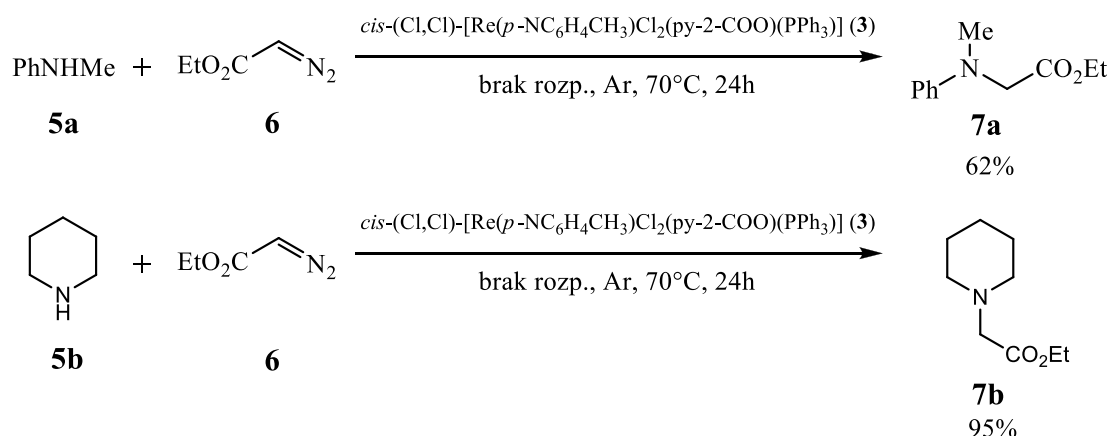
<sup>e</sup> Reakcja prowadzona na mieszkadle magnetycznym.

<sup>f</sup> Ilościowe powstanie iminowej pochodnej acetonu i aniliny.

Początkowe badania nad reakcjami katalizowanymi przez związek koordynacyjny **1** prowadzonymi przy dostępie powietrza, w toluenie lub bez rozpuszczalnika dały słabe wyniki. Produkt **7** otrzymano z dużo lepszą wydajnością (42%) i bardzo dobrą selektywnością (produkt **8** otrzymano jedynie w 4%), gdy reakcja prowadzona była w atmosferze argonu, bez rozpuszczalnika. Wynik tej reakcji został potwierdzony przy wykorzystaniu analogu bromkowego – **2**. W tym przypadku jednak wyższej wydajności produktu **7** (53%) towarzyszyła mniejsza selektywność reakcji (produkt **8** otrzymany w 17%). Co ciekawe, zastosowanie podwójnej ilości katalizatora, w tym wypadku, spowodowało zwiększenie selektywności. Z kolei obecność promieniowania mikrofalowego znacznie zmniejszyła wydajność reakcji.

Zdecydowanie lepsze wyniki uzyskano przy użyciu związku *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**3**) jako katalizatora. Wydajność reakcji prowadzonej w atmosferze argonu, bez rozpuszczalnika, wyniosła 62% dla produktu **7** i 14% dla produktu **8**. Nieznacznie wyższą wydajność procesu uzyskano przy zastosowaniu podwójnej ilości katalizatora renowego – 67%, a produkt **8** otrzymano z wydajnością 12%. Aktywność katalityczną związku koordynacyjnego **3** zbadano przy wykorzystaniu następujących rozpuszczalników organicznych: aceton, chloroform, dichlorometan, metanol, acetornitryl, nitrometan, dimetyloformamid i toluen, a wydajność przeprowadzonych reakcji była bardzo niska i wyniosła maksymalnie 23%, przy całkowitej selektywności reakcji. Obecność powietrza, tak jak i w przypadku związku **1** okazała się mieć negatywny wpływ na wydajność procesu. Zastosowanie katalizatora **4** dało wydajności podobne do reakcji z wykorzystaniem związku **2**, z czego wnioskować można, iż stereochemia związków koordynacyjnych nie miała wyraźnego wpływu na wydajność procesu.

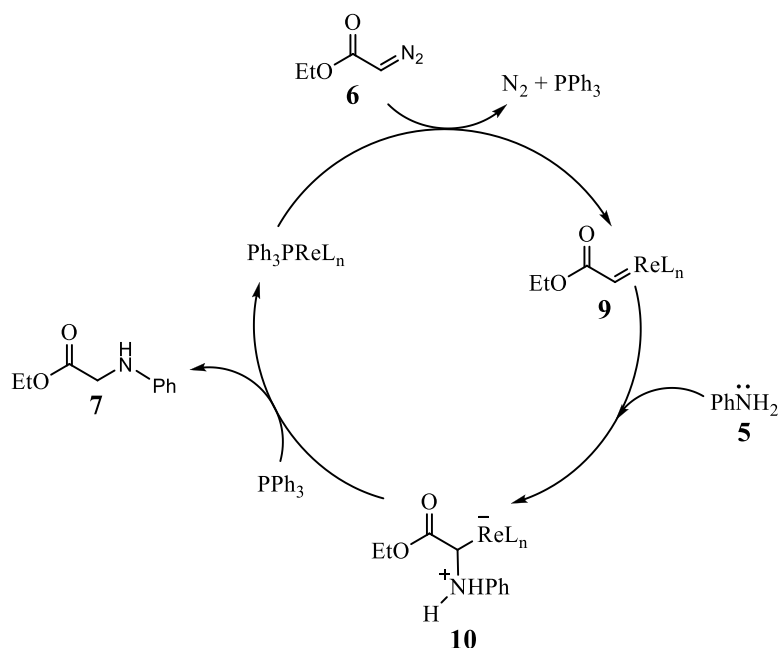




**Rys. 5.16.** Reakcje amin drugorzędowych z diazoocetanem etylu katalizowane przez związek **3**.

Lepsze wyniki osiągnięto przy wykorzystaniu amin drugorzędowych, takich jak N-metyloanilina (**5a**) i piperydyna (**5b**), stosując podwójną ilość związku renu, brak rozpuszczalnika i atmosferę argonu (Rys. 5.16.). W obu przypadkach otrzymano pojedynczy produkt - **7**, uzyskując bardzo dobrą wydajność – 62% dla N-metyloaniliny i 95% dla piperydyny. Warto nadmienić, że zastosowanie *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**3**) w tych reakcjach pozwoliło osiągnąć najlepsze wyniki, podczas gdy wydajności reakcji przy zastosowaniu pozostałych trzech katalizatorów wyniosły odpowiednio: 31% dla *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)], 53% dla *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] i 19% dla *cis*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)].

Na rysunku 5.17. przedstawiono proponowany mechanizm katalizowanej przez imidowe związki renu, syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny.



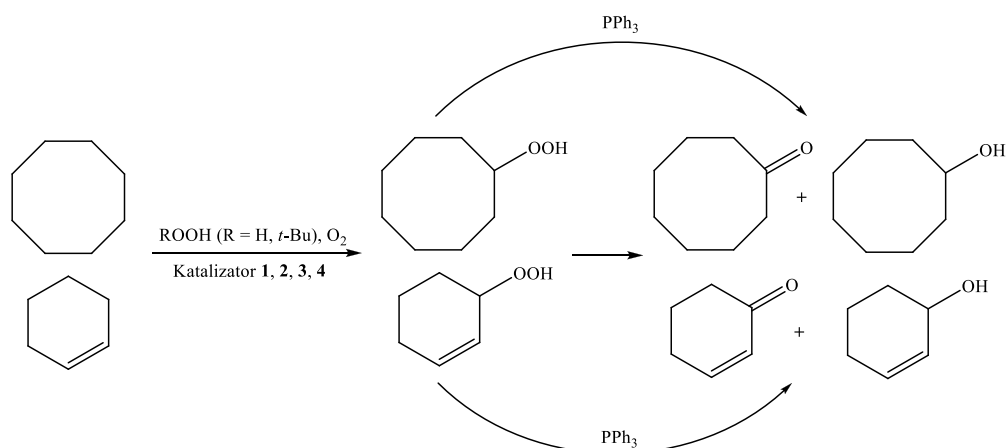
**Rys. 5.17.** Proponowany mechanizm reakcji syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny, katalizowanej przez imidowe związki koordynacyjne renu(V).

Reakcję tą uważa się za proces etapowy, w którym rola metalu przejściowego nie jest dobrze poznana. Dla porównania, mechanizm reakcji amin pierwszorzędowych z diazoocetanem etylu katalizowanych przez MTO, zaproponowany przez Espensona, zakładał przyłączenie się cząsteczki octanu etylu do MTO i powstanie trójcłonowego metalocyklu, złożonego z renu, jednego atomu tlenu i atomu węgla octanu etylu. Atom węgla metalocyklu podlega następnie nukleofilowemu atakowi aminy [130]. W przypadku reakcji katalizowanych imidowymi związkami koordynacyjnymi renu, z uwagi na brak wiązania  $\text{Re}=\text{O}$ , mechanizm reakcji jest odmienny. Przypuszczalnie, nukleofilowy atak aminy odbywa się na elektrofilowy karben renu (**9**), dając w rezultacie ylid amonu (**10**). W następnym etapie następuje reorganizacja związku, przeniesienie atomu wodoru z azotu na węgiel oraz regeneracja katalizatora.

### 5.6.2. Reakcje utleniania alkanów i alkoholi

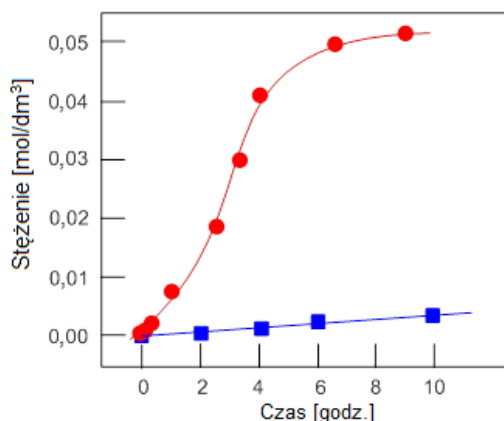
Aktywność katalityczna imidopółłączeń renu(V) została zbadana względem reakcji utleniania cyklicznych, liniowych i rozgałęzionych alkanów oraz cykloheksenu. Reakcje prowadzone były w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP), w acetonitrylu w temperaturze 50-70°C. Badaniom poddane zostały cztery związki koordynacyjne renu: *trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(pyz-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN (**1**), *trans*-(Br,Br)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(pyz-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**), *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-

COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2MeOH (**3**) i *cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeOH (**4**). Wyniki badań katalitycznych, w formie wykresów zależności stężenia utlenionego produktu od czasu, przedstawione są na rysunkach 5.19. – 5.22. Układy reakcyjne poddano analizie za pomocą chromatografii gazowej przed i po dodaniu nadmiaru PPh<sub>3</sub>, wykorzystując metodę redukcji zbadaną i opisaną wcześniej przez Shul’pina [131]. Analiza ta potwierdziła obecność wodoronadtlenków w układach reakcyjnych, przed użyciem PPh<sub>3</sub> jako reduktora (Rys. 5.18.).

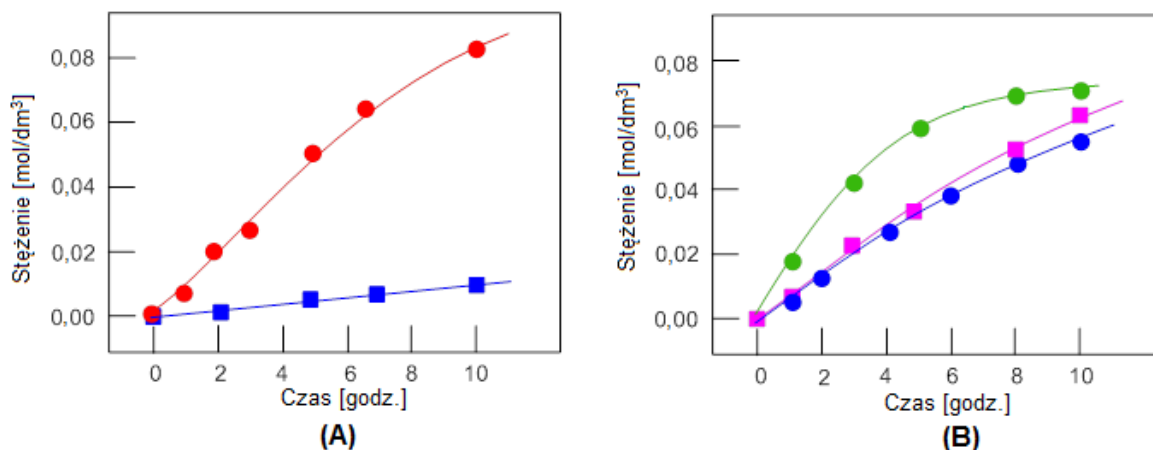


**Rys. 5.18.** Reakcje utleniania cyklooktanu i cykloheksenu katalizowane przez imidowe związki koordynacyjne renu(V).

Z danych zawartych na rysunku 5.19 wynika, że szybkość reakcji utleniania cyklooktanu przy użyciu katalizatora **3** z nadtlenkiem wodoru, wzrasta bardzo gwałtownie na początkowym etapie procesu, co związane jest prawdopodobnie z przekształceniem katalizatora **3** już w pierwszych minutach reakcji. Aktywność cząsteczkowa, będąca miarą prędkości reakcji, przedstawiona jako TON (Turnover Number – ilość moli cząsteczek produktów reakcji w przeliczeniu na jeden mol cząsteczek katalizatora) osiągnęła wartość 500 po 6,5 godz. Warto tutaj zaznaczyć, iż mimo tego, że osiągnięta wartość TON jest niższa niż dla reakcji utleniania katalizowanych przez związki osmu z ligandem pirydynowym czy związki wanadu z kwasem pirazynowym, wartość ta przewyższa osiągnięte w reakcjach katalizowanych przez związki żelaza, miedzi czy też inne związki renu [131e]. Przykładowo, reakcje utleniania cykloheksanu, cyklooktanu i *n*-heptanu za pomocą układu katalitycznego MTO/kwas pirazyno-2-karboksylowy/bezwodny H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dały TON w wysokości odpowiednio 126, 291 i 134 [132].



**Rys. 5.19.** Utlenianie cyklooktanu bez (linia niebieska) i w obecności (linia czerwona) katalizatora:  $\text{H}_2\text{O}_2/(3)/\text{MeCN-H}_2\text{O}$ . Warunki reakcji:  $[3]_0 = 1,0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,4\text{M}$  (r-r wodny 50%);  $[\text{cyklooktan}]_0 = 0,5\text{M}$ ; MeCN 5ml;  $70^\circ\text{C}$ . TON = 500 (po 6,5 godz.); masymalny TOF =  $140\text{h}^{-1}$ .

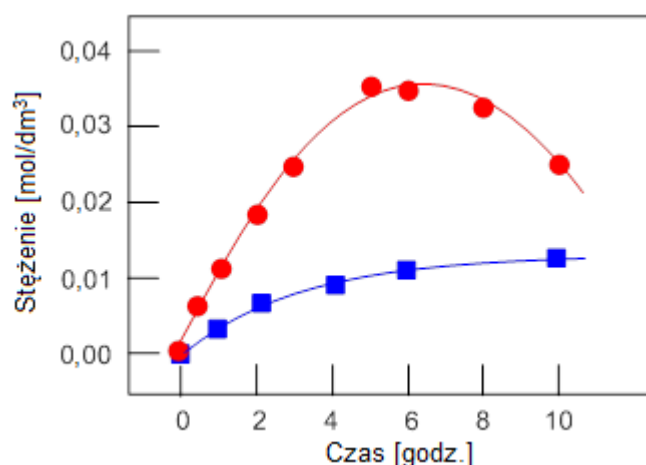


**Rys. 5.20.** Utlenianie cyklooktanu: (A) bez (linia niebieska) i w obecności (linia czerwona) katalizatora TBHP/(3)/MeCN- $\text{H}_2\text{O}$ ; (B) z wykorzystaniem katalizatorów **1** (linia różowa), **2** (linia zielona) i **4** (linia niebieska). Warunki reakcji:  $[\text{Re}_{\text{kat.}}]_0 = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{TBHP}]_0 = 1,5\text{M}$  (70% wodny roztwór);  $[\text{cyklooktan}]_0 = 0,3\text{M}$ ; 5ml MeCN;  $70^\circ\text{C}$ .

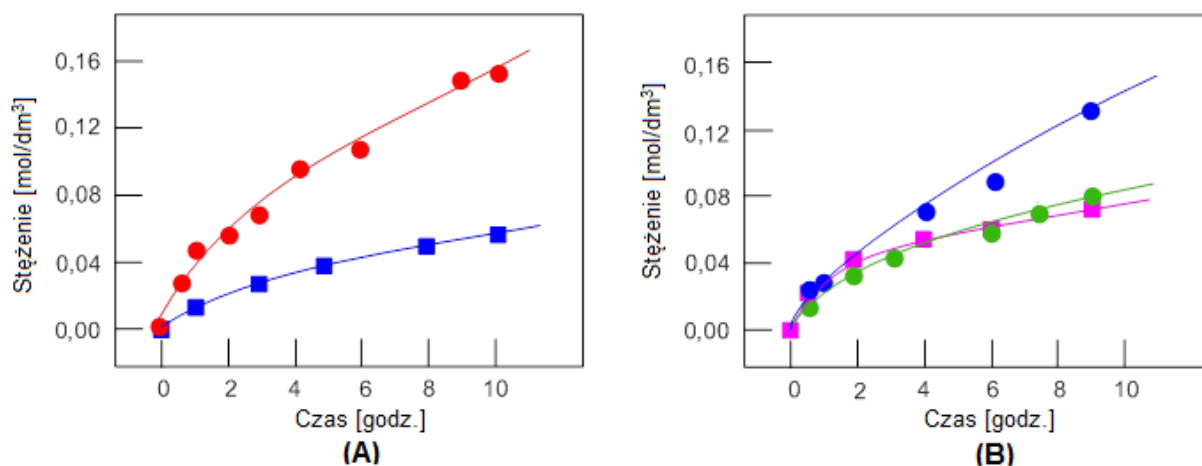
Reakcje utleniania cyklooktanu katalizowane z udziałem TBHP (Rys. 5.20) przebiegały znacznie wolniej niż w przypadku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Wydajność produktów w reakcji katalizowanej przez związek **3** wyniosła 27%, co jest wartością wysoką, biorąc pod uwagę trwałość alkanów. Z porównania krzywych kinetycznych dla wszystkich czterech katalizatorów, przedstawionego na rysunku 5.20 wynika, że najwyższą wartość TON osiągnięto dla katalizatora **3** – 410 po 10 godzinach, natomiast najwyższy TOF (Turnover Frequency - częstość cykli katalitycznych) – 90/godz. uzyskano dla reakcji katalizowanej przez związek **2**. Z kolei krzywe katalityczne dla reakcji z udziałem pozostałych dwóch

katalizatorów: **1** i **4**, są do siebie bardzo zbliżone, co świadczy o tym, że rodzaj jonu halogenowego (chlorkowego lub bromkowego) nie ma wpływu na aktywność katalityczną związku.

Utlenianie cykloheksenu za pomocą katalizatorów renowych przy wykorzystaniu  $\text{H}_2\text{O}_2$  i TBHP przedstawiają rysunki 5.21 i 5.22. Najefektywniejszymi katalizatorami tej reakcji są związki **3** i **4**, natomiast katalizatory **1** i **2** wykazują mniejszą aktywność. Reakcje prowadzone w obecności wodoronadtlenku *tert*-butylu dały duże lepsze wyniki, przy podobnym czasie reakcji.



**Rys. 5.21.** Utlenianie cykloheksenu bez (linia niebieska) i w obecności (linia czerwona) katalizatora  $\text{H}_2\text{O}_2$ /(**3**)/MeCN- $\text{H}_2\text{O}$ . Warunki reakcji:  $[\mathbf{3}]_0 = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2,0\text{M}$  (50% wodny roztwór);  $[\text{cykloheksen}]_0 = 0,3\text{M}$ ; 5ml MeCN;  $60^\circ\text{C}$ .



**Rys. 5.22.** Utlenianie cykloheksenu: (A) bez (linia niebieska) i w obecności (linia czerwona) katalizatora: TBHP/(**3**)/MeCN- $\text{H}_2\text{O}$ ; (B) z wykorzystaniem katalizatorów **1** (linia różowa), **2** (linia zielona) i **4** (linia niebieska). Warunki reakcji:  $[\text{Re}_{\text{kat.}}]_0 = 2,0 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $[\text{TBHP}]_0 = 1,4\text{M}$  (70% wodny roztwór);  $[\text{cykloheksen}]_0 = 0,3\text{M}$ ; 5ml MeCN;  $60^\circ\text{C}$ .

Dodatkowo, w celu pełniejszego zrozumienia mechanizmu utleniania alkanów i allylowych wiązań C–H z udziałem  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP za pomocą katalizatorów renowych, przeprowadzono badania nad reakcjami utleniania przykładowych alkanów. Wyniki, wraz z parametrami selektywności osiągniętymi dla innych układów katalitycznych [133], zebrano w tabeli 5.19. Wartość parametru regioselektywności dla reakcji utleniania *n*-oktanu za pomocą układu **3**/ $\text{H}_2\text{O}_2$  jest stosunkowo niska ( $\text{C}(1):\text{C}(2):\text{C}(3):\text{C}(4) \approx 1:6:6:5$ ) lecz porównywalna do wartości osiągniętych dla innych systemów, utleniających z wykorzystaniem rodników hydroksylowych (układy 5–11 w tabeli 5.19.). Utlenianie *cis*-1,2-DMCH i *trans*-1,2-DMCH za pomocą układu **1**/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , podobnie jak w przypadku układów 5-11 przebiega bez wyraźnej stereoselektywności. W tym przypadku bardzo dobrą selektywnością charakteryzują się reakcje katalizowane przez związki manganu (15, 16) oraz chlorek żelaza(III) wraz z *m*-CPBA (18).

Z danych zebranych w tabeli 5.19. wynika że omawiane związki koordynacyjne renu osiągają niskie parametry selektywności w reakcjach utleniania *n*-heptanu, *n*-oktanu i rozgałęzionych alkanów z udziałem  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP, a w reakcjach utleniania izomerów 1,2-dimetylocykloheksanu nie wykazują stereoselektywności. Osiągnięte wyniki pozwalają przypuszczać, że utlenianie alkanów za pomocą związków renu zachodzi głównie poprzez udział w reakcjach wolnych rodników, odpowiednio  $\text{HO}\cdot$  i *t*- $\text{BuO}\cdot$ . Rola ligandów N,O-donorowych – kwasu pirazyno-2-karboksylowego i indazolo-3-karboksylowego polega prawdopodobnie na wspomaganiu procesu przeniesienia protonu [133a,d] lub stabilizacji niektórych stanów przejściowych [133d, 134] w trakcie formowania się aktywnych rodników.

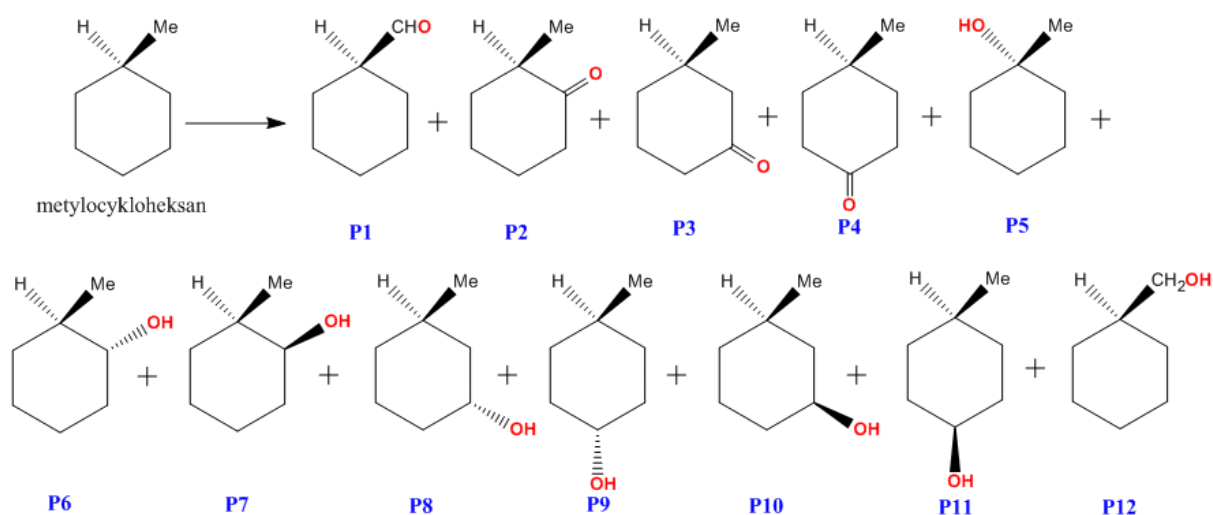
Inaczej przebiegały reakcje utleniania metylocykloheksanu, które doprowadziły do otrzymania grupy izomerycznych ketonów i alkoholi, których relatywne stężenia zmierzono po redukcji z użyciem  $\text{PPh}_3$  (Rysunek 5.23.).

**Tabela 5.19.** Parametry selektywności osiągnięte w reakcjach utleniania alkanów w acetonitrylu, katalizowanych przez związki renu oraz inne układy katalityczne.<sup>a,b</sup>

Lp.	Układ katalityczny	C(1):C(2):C(3):C(4)	1°:2°:3°	<i>trans:cis</i>	
		<i>n</i> -Heptan lub <i>n</i> -oktan	MCH	<i>cis</i> -1,2-DMCH	<i>trans</i> -1,2-DMCH
1	<b>3</b> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:6:6:5	1:6:19	0.9	0.9
2	<b>3</b> /TBHP	1:10:8:8	1:10:130	0.85	0.85
3	<b>4</b> /TBHP		1:12:200		
4	<b>1</b> /TBHP		1:12:220		
5	<i>hν</i> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123a,b]	1:7:6:7		0.9	
6	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123a]	1:5:5:4.5	1:3:6	1.3	1.2
7	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)[VO <sub>3</sub> ]/PCA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123a,c,d]	1:9:7:7	1:6:18	0.75	0.8
8	( <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> N)[VO <sub>3</sub> ]/H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123c,e]	1:7:7:6.5	1:7:26	0.85	0.9
9	[Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]/py/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [131c]	1:4:4:4	1:5:11		0.85
10	OsCp* <sub>2</sub> /py/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123f]	1:7:7:7	1:8:23	1.0	0.9
11	Cp <sub>2</sub> Fe/PCA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123g]	1:7:7:6	1:10:33	0.8	0.8
12	[Cu(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]/BF <sub>4</sub> /TBHP [123h]	1:14:9:13	1:0:40		
13	[O=Cu <sub>4</sub> {N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> } <sub>4</sub> (BOH) <sub>4</sub> ]/[BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> /TBHP [123i-k]	1:34:23:21	1:16:130	0.4	0.1
14	Cu(H <sub>3</sub> L <sup>1</sup> )(NCS)/TBHP [123l]	1:12:8:7	1:15:150	0.6	0.1
15	[Mn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /MeCO <sub>2</sub> H/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123m]	1:42:37:34	1:26:200	0.34	4.1
16	<b>5</b> /kwas szczawiowy/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [123n]	1:91:99:68		0.31	13
17	[Mn <sub>2</sub> L <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> /kwas szczawiowy/Oxon [123o]	1:30:28:30	1:12:150	0.5	0.2
18	FeCl <sub>3</sub> /L <sup>2</sup> / <i>m</i> -CPBA [123p]	1:29:30:27	1:20:210	0.25	3.0

<sup>a</sup> Parametr C(1):C(2):C(3):C(4) oznacza relatywnie znormalizowane (związane z ilością atomów wodoru przy danym atomie węgla) reaktywności atomów wodoru węgla 1, 2, 3 i 4 łańcucha *n*-heptanu. Parametr 1°:2°:3° to relatywnie znormalizowane reaktywności atomów wodoru pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych atomów węgla metylocykloheksanu (MCH). Parametr *trans/cis* oznacza stosunek odpowiednich izomerów powstałych w procesie utleniania *cis*- i *trans*-1,2-dimetylocykloheksanu (DMCH), o grupach metylowych położonych wzajemnie w pozycjach *trans* lub *cis*. Wszystkie parametry zmierzono po redukcji układu za pomocą PPh<sub>3</sub>, przed analizą GC i obliczono na podstawie stosunku poszczególnych izomerycznych alkoholi.

<sup>b</sup> Skróty: *hν* oznacza promieniowanie UV; Cp<sub>2</sub>Fe to ferrocen; OsCp\*<sub>2</sub> to dekametyloosmocen; związek [Mn<sub>2</sub>L<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> to [LMn(μ-O)<sub>3</sub>MnL]<sup>2+</sup>, gdzie L = 1,4,7-trimetylo-1,4,7-triazacyklononan (TMTACN); związek **5** to [Mn<sub>2</sub>(R-L<sup>Me2R</sup>)<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> gdzie R-L<sup>Me2R</sup> = (R)-1-(2-hydroksypropylo)-4,7-dimetylo-1,4,7-triazacyklononan; Oxon to 2KHSO<sub>5</sub>·KHSO<sub>4</sub>·K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; L<sup>2</sup> to tetradentna amina eter *N,N*-bis(2-pirydyłometyleno)-1,4-diaminodifenylowy; *m*-CPBA to kwas metachloroperoksobenzoowy; H<sub>4</sub>L<sup>1</sup> to *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hydroksyetylo)etylenodiamina.

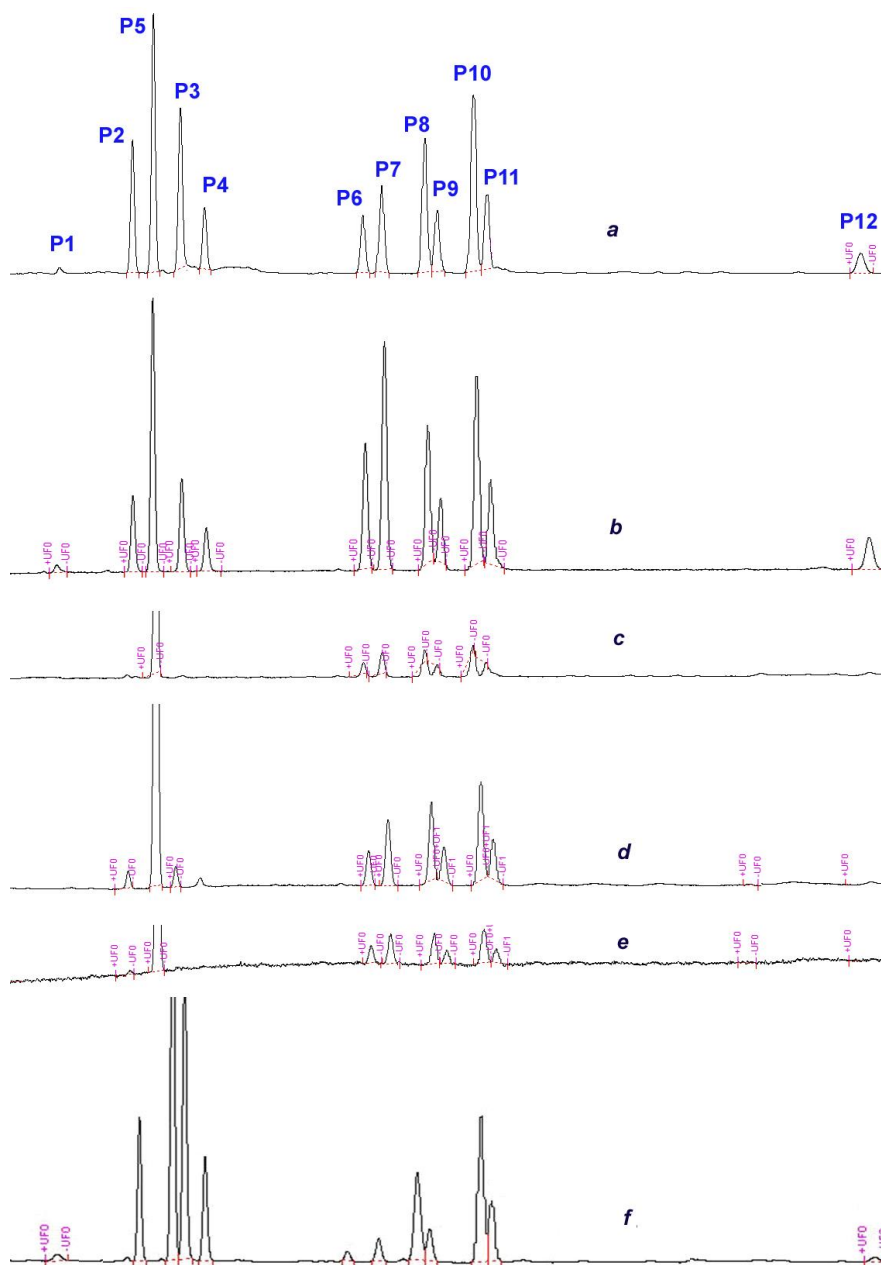


**Rys. 5.23.** Produkty uzyskane w reakcji utleniania metylocykloheksanu (po redukcji  $\text{PPh}_3$ ).

Na rysunku 5.24. przedstawiono przykładowe chromatogramy uzyskane dla produktów reakcji utleniania metylocykloheksanu katalizowanych przez związki renu, w porównaniu z innymi układami katalitycznymi. Warto zauważyć, że reakcje utleniania katalizowane przez układ  $\mathbf{3}/\text{H}_2\text{O}_2$  (Rys. 5.24.a) prowadzą do otrzymania mniejszych ilości izomerów podstawionych grupą hydroksylową w pozycję 2 pierścienia cykloheksanu (produkty P6 i P7) niż podstawionych w pozycję 3 (produkty P8 i P10). Odwrotną sytuację spotyka się w przypadku reakcji katalizowanej przez układ  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{py}$  (Rysunek 5.24.b). Z kolei w reakcjach katalizowanych za pomocą związków **3**, **4** i **1** (Rys. 5.24.c–e) z udziałem TBHP nie odstrzega się wyraźnej różnicy pomiędzy pikami pochodzącymi od izomerów P6 i P7, a P8 i P10. Interesującym jest porównanie otrzymanych chromatogramów z chromatogramem uzyskanym dla reakcji katalizowanej przez związek  $[\text{O}=\text{Cu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$  (Rys. 5.24.f), mający sterycznie zablokowane centrum aktywne. Również i w tym wypadku izomery P6 i P7 otrzymano w bardzo małych ilościach. Podsumowując, z danych zawartych na chromatogramach przedstawionych na rysunku 5.24. oraz w tabeli 5.19. jasno wynika, że głównym produktem reakcji katalizowanych przez związki renu był izomer P5, a reakcje prowadzone z udziałem TBHP osiągnęły znacznie lepszą selektywność niż w przypadku  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dodatkowo, zbadano aktywność katalityczną związku koordynacyjnego **3** względem reakcji utlenienia cyklooktanolu do cyklooktanonu z TBHP. Reakcja zaszła z wydajnością 64% i 90% selektywnością, a wartość  $\text{TON} = 800$  osiągnięto po 11 godzinach.





**Rys. 5.24.** Chromatogramy układów reakcyjnych uzyskanych dla reakcji utleniania metylocykloheksanu (po redukcji za pomocą  $\text{PPh}_3$ ). **a:** Utlenianie z  $\text{H}_2\text{O}_2$ , katalizowane przez związek **3**. **b:** Utlenianie z  $\text{H}_2\text{O}_2$ , katalizowane przez  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ , w obecności pirydyny [131c]. **c:** Utlenianie z TBHP, katalizowane przez związek **3**. **d:** Utlenianie z TBHP, katalizowane przez związek **4**. **e:** Utlenianie z TBHP, katalizowane przez związek **1**. **f:** Utlenianie z TBHP katalizowane przez związek  $[\text{O}=\text{Cu}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}_4(\text{BOH})_4][\text{BF}_4]_2$  [133i,j,1]

Kolejną grupą związków koordynacyjnych renu(V), których aktywność katalityczną zbadano względem reakcji utleniania alkanów i alkoholi były związki:  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (**5**),  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  (**6**),

[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (**7**), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub> (**8**), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>·PPh<sub>3</sub> (**9**), [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]PF<sub>6</sub>·PPh<sub>3</sub> (**10**). Ponownie badaniom poddano reakcje utleniania z użyciem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub TBHP, prowadzone w acetonitrylu, w temperaturze 50-70°C. Wyniki początkowych badań pozwoliły stwierdzić, że związki te są praktycznie nieaktywne w reakcjach utleniania alkanów oraz w reakcjach z użyciem 50% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Niektóre z nich okazały się natomiast bardzo dobrymi katalizatorami reakcji utleniania alkoholi, z użyciem TBHP.

Najefektywniejszymi katalizatorami reakcji utlenienia 1-fenyletanolu do acetofenonu są związki **7** i **8**:



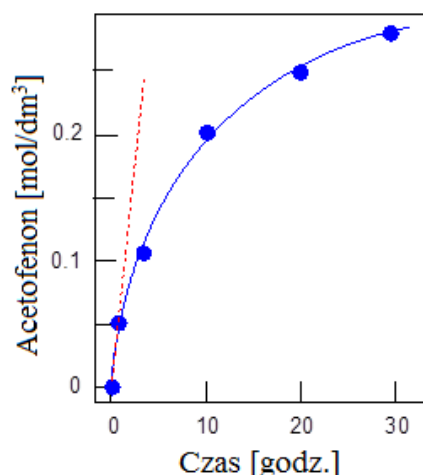
Aktywność związków **9** i **10** względem tej reakcji jest niska, natomiast wykorzystanie związków **5** i **6** dało takie same wyniki, jak prowadzenie reakcji bez użycia katalizatora. Stężenie acetofenonu osiągnięte po 1 godzinie reakcji oraz początkowe szybkości reakcji  $W_0 = d[\text{PhC(=O)CH}_3]/dt$  zebrano w tabeli 5.20.

**Tabela 5.20.** Porównanie aktywności katalitycznej związków **5-10** w reakcji utleniania 1-fenyletanolu to acetofenonu<sup>a</sup>.

Katalizator	Stężenie PhC(=O)CH <sub>3</sub> [M]	Szybkość reakcji $d[\text{PhC(=O)CH}_3]/dt$ [M/s]
<b>7</b>	0.06	1.7
<b>8</b>	0.014	0.38
<b>9</b>	0.009	0.25
<b>10</b>	0.008	0.22
<b>5</b>	0.007	0.20
<b>6</b>	0.003	0.008
Bez katalizatora	0.003	0.008

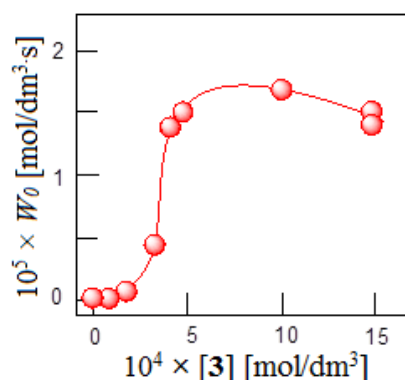
<sup>a</sup>Warunki reakcji: stężenie katalizatora:  $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, [1-fenyletanol] = 0,36 mol/dm<sup>3</sup>, 70% wodny roztwór [TBHP] = 1,67 mol/dm<sup>3</sup>, 1godzina w 70°C.

Katalizator **7**, z uwagi na największą aktywność katalityczną, poddano dalszym badaniom. Przebieg reakcji utleniania 1-fenyletanolu do acetofenonu z udziałem TBHP, katalizowanej przez związek **7** przedstawia wykres na rysunku 5.25. Acetofenon otrzymano z wydajnością 80%, TON wyniósł 290 po 30 godzinach, a początkowy TOF osiągnął wartość 60 godz.<sup>-1</sup>



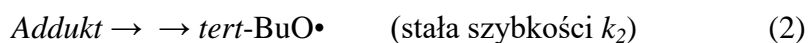
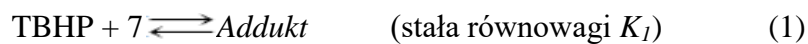
**Rys. 5.25.** Stężenie acetofenonu w reakcji utleniania 1-fenyletanolu ( $0,36 \text{ mol/dm}^3$ ) z TBHP ( $1,67 \text{ mol/dm}^3$ ) katalizowanej przez związek **7** ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) w MeCN, w temperaturze  $70^\circ\text{C}$ . Początkowa szybkość reakcji  $W_0$  została określona z nachylenia stycznej (czerwona linia przerywana) do kinetycznej krzywej akumulacji acetofenonu.

Zależność początkowej wartości szybkości reakcji  $W_0$  od początkowego stężenia katalizatora **7** przedstawiono na rysunku 5.26. Jak widać jest to zależność typu sigmoidalnego, dla której dla wartości  $[7]_0 \leq 5 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  rząd reakcji jest wyższy od pierwszego.

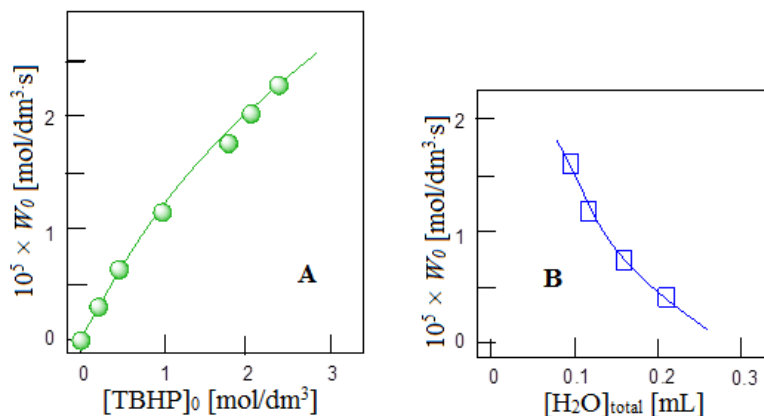


**Rys. 5.26.** Zależność początkowej szybkości reakcji  $W_0$  od początkowego stężenia związku **7** w reakcji utleniania 1-fenyletanolu ( $c_0 = 0,36 \text{ mol/dm}^3$ ) z użyciem TBHP ( $c_0 = 1,67 \text{ mol/dm}^3$ ) w temperaturze  $70^\circ\text{C}$  w acetonitrylu, katalizowanej przez związek **7**.

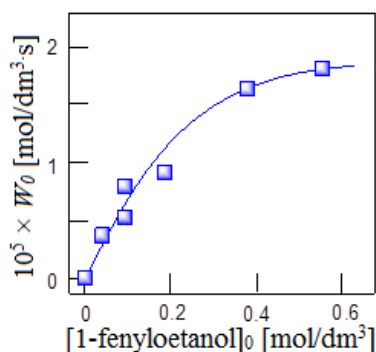
Zależności początkowej szybkości reakcji od stężenia TBHP i 1-fenyletanolu przedstawione są na rysunkach 5.27 i 5.28. Badanie wykorzystujące różne stężenia TBHP zostało przeprowadzone przy stałym stężeniu wody w układzie reakcyjnym. Rodzaj zależności pomiędzy  $W_0$  i początkowym stężeniem TBHP wskazuje na tworzenie się adduktu pośredniego pomiędzy katalizatorem **7** i TBHP, a następnie jego rozpad, którego produkt – *tert*-BuO• indukuje utlenianie alkoholu.



Typ zależności pomiędzy początkową szybkością reakcji utleniania a stężeniem 1-fenylotanolu odzwierciedla konkurencję pomiędzy alkoholem i acetonitrylem do interakcji z utleniającym rodnikiem *tert*-BuO• powstałym w reakcji (2).



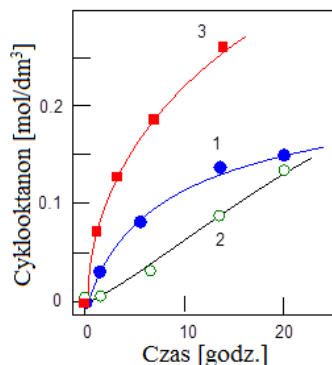
**Rys. 5.27.** Wykres A: zależność początkowej wartości szybkości reakcji  $W_0$  od początkowego stężenia TBHP w reakcji utleniania 1-fenylotanolu ( $c_0 = 0,25$  mol/dm<sup>3</sup>) z użyciem TBHP (przy stałym stężeniu wody) katalizowanej przez związek **7** ( $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) w temperaturze 70°C w acetonitrylu. Wykres B: wpływ obecności wody na początkową szybkość reakcji.



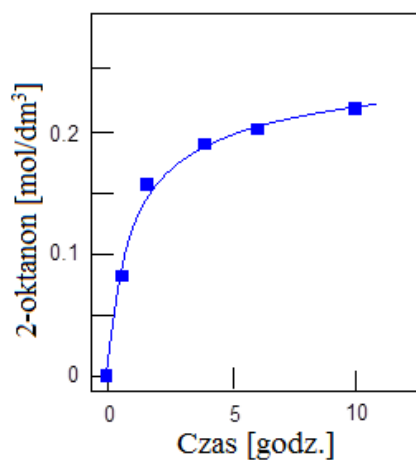
**Rys. 5.28.** Wykres zależności początkowej wartości szybkości reakcji  $W_0$  od początkowego stężenia 1-fenylotanolu w reakcji utleniania 1-fenylotanolu z użyciem TBHP ( $c_0 = 1,67$  mol/dm<sup>3</sup>) katalizowanej przez związek **7** ( $1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>), prowadzonej w temperaturze 70°C w acetonitrylu.

Za pomocą układu katalitycznego **7**/TBHP przeprowadzono również reakcje utleniania alifatycznych alkoholi, zarówno cyklicznych (cyklooktanol) jak i liniowych (2-oktanol). Wyniki reakcji przedstawiono na rysunkach 5.29 i 5.30. W reakcji utleniania cyklooktanolu

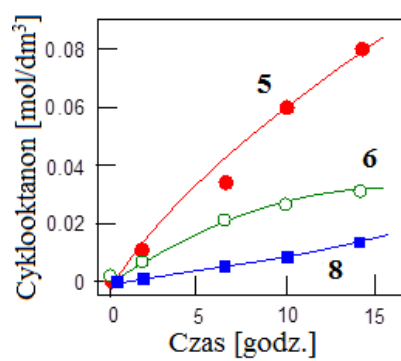
produkt otrzymano z wydajnością 88% po 14 godzinach prowadzenia reakcji (Rys. 5.29, krzywa 3), natomiast ta sama reakcja prowadzona w obecności kwasu azotowego przebiegała znacznie wolniej (porównanie krzywych 1 i 2, na rys. 5.29.). Związki **5**, **6** i **8** wykazują znacznie niższą aktywność katalityczną w reakcji tego typu (Rys. 5.31.).



**Rys. 5.29.** Wykres zależności stężenia cekioktanonu od czasu, w reakcji utleniania cyklooktanolu z TBHP ( $1,67 \text{ mol/dm}^3$ ) katalizowanej przez związek **7**, prowadzonej w acetonitrylu. Krzywa1:  $[\mathbf{7}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{cyklooktanol}]_0 = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ; Krzywa 2:  $[\mathbf{7}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{cyklooktanol}] = 0,6 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{HNO}_3] = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $60^\circ\text{C}$ ; Krzywa 3:  $[\mathbf{7}]_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{cyklooktanol}]_0 = 0,3 \text{ mol/dm}^3$ ,  $70^\circ\text{C}$ .



**Rys. 5.30.** Wzkres zależności stężenia 2-oktanonu od czasu, w reakcji utleniania 2-oktanolu ( $0,6 \text{ mol/dm}^3$ ) z użyciem TBHP ( $1,67 \text{ mol/dm}^3$ ), katalizowanej przez związek **7** ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ), prowadzonej w acetonitrylu w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ .



**Rys. 5.31.** Wykres zależności stężenia cyklooktanonu od czasu, w reakcji utleniania cyklooktanolu ( $0,3 \text{ mol/dm}^3$ ) z użyciem TBHP ( $1,67 \text{ mol/dm}^3$ ) w acetonitrylu, katalizowanej przez związki ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ): **5** ( $60^\circ\text{C}$ ), **6** ( $70^\circ\text{C}$ ) i **8** ( $60^\circ\text{C}$ ).

## 6. Podsumowanie

Badania w ramach mojej pracy doktorskiej stanowią kontynuację badań prowadzonych w Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego, dotyczących związków koordynacyjnych renu(V), dotyczą jednak całkowicie nowej grupy związków tego pierwiastka – związków koordynacyjnych renu(V) z ligandem imidowym.

W rezultacie przeprowadzonych badań opracowałam metody syntezy i otrzymałam w formie monokrystalicznej 36 związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ , 12 związków typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ReO}_4, \text{PF}_6$ ) oraz związki  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Do syntezy wykorzystałam prekursorzy typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , których strukturę cząsteczkową opracowałam w ramach pracy magisterskiej. Związki te można traktować jako analogi oksozwiązków renu  $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ , uważanych za jedno z najbardziej uniwersalnych prekursorów w syntezie oksopółczeń, co zainspirowało moje dalsze badania. Ich wyniki potwierdziły użyteczność prekursorów imidowych  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$  w syntezie nowych imidopółczeń renu(V).

Otrzymane przeze mnie produkty reakcji prekursorów imidowych z ligandami N,O-donorowymi zależały w równym stopniu od rodzaju liganda N,O-donorowego, co od zastosowanego rozpuszczalnika. Tylko w reakcjach z ligandami o fenolowej grupie hydroksylowej, prowadzonych w metanolu, otrzymałam produkty kationowe typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ReO}_4, \text{PF}_6$ ). Reakcje prowadzone w acetonitrylu dały związki obojętne typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ , o ligandach halogenowych znajdujących się w pozycjach *cis* bądź *trans* względem siebie. Z kolei reakcje z kwasami karboksylowymi dały jedynie produkty obojętne typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ , różniące się izomerią jonów halogenowych, w zależności od zastosowanego liganda N,O-donorowego i rozpuszczalnika, w którym prowadzona była reakcja. Reakcje z ligandami o alkoholowej grupie hydroksylowej, prowadzone w acetonitrylu, dały obojętne produkty monopodstawione cząsteczką liganda N,O-donorowego, będące izomerami *cis*. Na uwagę zasługuje fakt, iż spośród otrzymanych związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  otrzymano 18 izomerów *trans* i taką samą liczbę izomerów *cis*. W wyniku reakcji analogicznych prekursorów okso z ligandami N,O-donorowymi uzyskano jedynie kilka produktów będących izomerami *trans*, a dominującą pośród oksozwiązków renu(V) formą są izomery *cis*.

Na szczególną uwagę zasługują reakcje z dwoma ligandami: 2-(2'-hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem, prowadzone w metanolu, w stosunku stechiometrycznym prekursora imidowego do liganda równym 1:3. W reakcjach tego typu uzyskałam związki kationowe z dwiema cząsteczkami liganda N,O-donorowego w sferze koordynacyjnej. Są to pierwsze tego typu związki w chemii koordynacyjnej imidopoleń renu(V), podczas gdy w przypadku analogicznych oksozwiązków otrzymano sporą grupę związków zawierających dwa ligandy N,O-donorowe w sferze koordynacji.

Strukturę krystaliczną i cząsteczkową wszystkich otrzymanych przeze mnie związków renu określiłam w sposób jednoznaczny za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wyniki tych badań pokazały, że we wszystkich otrzymanych związkach atom centralny ma otoczenie pseudooktaedryczne, a ligand N,O-donorowy koordynuje na sposób chelatowy, tworząc pierścienie pięcioczłonowe w przypadku ligandów o alkoholowej i karboksylowej grupie hydroksylowej i sześcioczłonowe w przypadku ligandów o grupie fenolowej. Pozycje aksjalne w cząsteczkach wszystkich związków zajmuje atom azotu liganda imidowego i donorowy atom tlenu liganda chelatowego. Cząsteczka trifenylofosfiny, z uwagi na swoje właściwości  $\sigma$ -donorowo/ $\pi$ -akceptorowe, we wszystkich otrzymanych związkach zajmuje pozycję *cis* do liniowego ugrupowania  $RN=Re-O$ . Umożliwia to przeniesienie gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu  $5d_{xy}$  atomu renu na  $\sigma^*$  antywiążące orbitale  $P-C$  cząsteczki  $PPh_3$ , stabilizując tym samym ugrupowanie  $RN=Re-O$ .

We wszystkich otrzymanych związkach długość wiązania  $Re-N_{imido}$  osiąga wartości odpowiadające potrójnemu wiązaniu ren – azot. W związkach z ligandami o fenolowej i alkoholowej grupie hydroksylowej wiązanie to ulega nieznacznemu wydłużeniu, przy jednoczesnym skróceniu długości wiązania z atomem tlenu liganda N,O-donorowego, znajdującym się w pozycji *trans*, co wskazuje na delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniu  $N_{imido}-Re-O$ . Celem pełniejszego zrozumienia charakteru oddziaływania pomiędzy atomem renu a ligandem imidowym, dla analogów chlorkowych wszystkich otrzymanych związków renu(V), przeprowadziłam analizę NBO (*Natural Bond Orbital Analysis*). We wszystkich zbadanych związkach renu(V) wiązanie ren-azot liganda imidowego jest wiązaniem potrójnym, przy czym metodą NBO wykryto trzy lub dwa naturalne orbitale wiązania  $Re-N_{imido}$ . W przypadku trzech wykrytych naturalnych orbitali wiązania  $Re-N_{imido}$  jedno wiązanie ma charakter  $\sigma$ , a dwa pozostałe wiązania są typu  $\pi$ . W przypadku związków, dla których wyznaczono tylko dwa naturalne orbitale wiązania  $Re-N_{imido}$  analiza ich składu pozwala stwierdzić, że mają one charakter  $\pi$ . Wiązania  $\sigma$  nie są wykazywane w analizie ze względu na bardzo duży udział charakteru jonowego tych wiązań.



Zastosowanie obliczeń kwantowo-mechanicznych w metodzie DFT (*Density Functional Theory*) pozwoliło mi również na wyznaczenie rozkładu gęstości elektronowej, energii poziomów orbitali cząsteczkowych, udziału orbitali atomowych w zajętych (HOMO) i niezajętych (LUMO) orbitalach cząsteczkowych, a także określenie energii i siły oscylatora poszczególnych przejść elektronowych. Umożliwiło to określenie wpływu rodzaju N,O-donorowego liganda chelatowego na strukturę elektronową badanych związków *renu(V)*. Dodatkowo, w oparciu o obliczone przejścia elektronowe, przeprowadziłam szczegółową dyskusję widm elektronowych przykładowych spośród badanych związków.

Korelacja różnych metod badawczych, zarówno teoretycznych jak i spektroskopowych umożliwiła mi analizę struktury cząsteczkowej i elektronowej otrzymanych związków, a także ich właściwości spektroskopowych.

W ramach niniejszej pracy doktorskiej przeprowadziłam również wstępne badania aktywności katalitycznej wybranych spośród otrzymanych przeze mnie związków koordynacyjnych *renu(V)* z ligandem imidowym. Badania wykonałam we współpracy z grupami badawczymi prof. Francisco Alonso z Uniwersytetu w Alicante, prof. Georgiy B. Shul'pin z Rosyjskiej Akademii Nauk oraz prof. Armando Pombeiro z Uniwersytetu w Lizbonie. Związki typu *cis/trans*-(X,X)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] (X = Cl, Br) były badane względem reakcji syntezy N-podstawionych estrów etylowych glicyny. Wyniki badań pokazały, że wszystkie cztery związki katalizują reakcję tego typu. Najwyższą aktywność katalityczną wykazał związek z ligandem chlorkowym, będący izomerem *cis*, katalizujący reakcje amin drugorzędowych z diazoocetanem etylu z wydajnością sięgającą 95%. Z kolei związki [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] oraz [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)] przebadano względem reakcji utleniania alkanów i alkoholi. Badania pokazały, iż związki te katalizują tego typu reakcje, a najwyższą aktywność katalityczną wykazał związek *cis*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]. Reakcje utleniania katalizowane przez ten związek pozwoliły uzyskać wartości parametru TON (*Turnover Number*) wynoszące 500 (po 6,5 godz.) dla reakcji utleniania cyklooktanu z użyciem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 410 (po 10 godz.) dla reakcji z użyciem TBHP i 800 (po 11 godz.) dla reakcji utlenienia cyklooktanolu do cyklooktanonu z TBHP. Ostatnią grupę związków – kationowych związków koordynacyjnych z ligandami o fenolowej grupie hydroksylowej typu: [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N-O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>] (X = Cl, Br; N-O = hmpbta, hpbt, hpbo) przebadano względem reakcji utleniania alkoholi. Zbadano reakcje utleniania 1-fenyletanolu, cyklooktanolu i 2-oktanolu, a najwyższą aktywność katalityczną w reakcjach tego typu wykazywały analogi chlorkowe z pochodną benzotriazolu i benzotiazolu, dające dużą

wydajność reakcji oraz wysokie wartości TON. Podsumowując, aktywność katalityczna imidowych związków koordynacyjnych  $\text{renu(V)}$  zależy zarówno od typu izomerii jak i od rodzaju jonu halogenowego w cząsteczce. Najlepsze wyniki osiągnięto dla analogów chlorkowych, zajmujących pozycje *cis* względem siebie.

## 7. Literatura

- [1] J. Gangopadhyay, S. Sengupta, S. Bhattacharyya, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2616
- [2] J. E. McCusker, K. A. Abboud, L. McElwee-White, *Organometallics* 16 (1997) 3863
- [3] Q. Zhang, L. Xiang, L. Deng, *Organometallics* 31 (2012) 4537
- [4] S. Takemoto, Y. Yamazaki, T. Yamano, D. Mashima, H. Matsuzaka, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 17027
- [5] A. Bashall, A. Ciulli, E. A. Harron, G. T. Lawson, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1046
- [6] J. Hong, L. Zhang, K. Wang, Y. Zhang, L. Weng, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 7865
- [7] C.-L. Pan, W. Chen, S. Su, Y.-S. Pana, J. Wang, *Dalton Trans.* 40 (2011) 7941
- [8] J. A. Cabeza, I. del Rio, P. Garcia-Alvarez, V. Riera, M. Suarez, S. Garcia-Granda, *Dalton Trans.* (2003) 2808
- [9] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettingner, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12498
- [10] T. I. Gountchev, T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12831
- [11] C. Redshaw, S. Zhan, S. H. Dale, M. R.J. Elsegood, *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 754
- [12] G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 157
- [13] M. Minelli, M. R. Carson, D. W. Jr. Whisenhunt, W. Imhof, G. Huttner, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4801
- [14] K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* 14 (1995) 5588
- [15] B. Moubaraki, K. S. Murray, P. J. Nichols, S. Thomson, B. O. West, *Polyhedron* 13 (1994) 485
- [16] W.-H. Leung, M.-C. Wu, K.-Y. Wong, Y. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 13 (1994) 1659
- [17] P. J. Perez, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 6050
- [18] W.-H. Leung, E. K. F. Chow, M.-C. Wu, P. W. Y. Kum, L.-L. Yeung, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 107
- [19] S. A. Blum, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14276
- [20] A. L. Gott, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Chem. Commun.* (2008) 1422
- [21] E. R. King, E. T. Hennessy, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4917

- [22] A. V. Lee, L. L. Schafer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2243
- [23] Z. Long, D. Liang, *Chin. Sci. Bull.* 57 (2012) 2352
- [24] B. D. Stubbett, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 6149
- [25] J. B. Arterburn, I. M. Fogarty, K. A. Hall, K. C. Ott, J.C. Bryan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2877
- [26] J. Chatt, J. D. Garforth, N. P. Johnson, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* (1964) 1012
- [27] (a) S. Banerjee, S. Bhattacharyya, B. K. Dirghangi, M. Menon, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6, (b) J. Gangopadhyay, S. Sengupta, S. Bhattacharyya, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2616
- [28] F. Refosco, F. Tisato, A. Moresco, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 3475
- [29] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* 59 (2006) 1055
- [30] I. Booyesen, T. I. A. Gerber, P. Mayer, H. J. Schalekamp, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1755
- [31] T.I.A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 429
- [32] I. S. Kolomnikov, Yu D. Koreskov, T. S. Lobeeva, M. E. Volpin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(1979) 1432
- [33] J. Chatt, J. R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1972) 519
- [34] (a) E. Deutsch, K. Libson, S. Jurrison, L. F. Lindoy, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1982) 75; (b) J. Chatt, J. R. Dilworth, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 2239
- [35] Y. Miyashita, N. Mahboob, S. Tsuboi, Y. Yamada, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Acta Cryst.* C57 (2001) 558
- [36] W.-H. Leung, E. Y. Y. Chan, T. C. Y. Lai, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 51
- [37] S. Seifert, P. Leibnitz, H. Spies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1037
- [38] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, I. D. Williams, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3000
- [39] F. Refosco, C. Bolzati, F. Tisato, G. Bandoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 923
- [40] X. Couillens, M. Gressier, R. Turpin, M. Dartiguenave, Y. Coulais, A. L. Beauchamp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 914
- [41] R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, L. Magon, M. Peruzzini, U. Casellato, R. Graziani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 723
- [42] B. Kuhn, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 2982
- [43] B. Kuhn, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 637 (2011) 242
- [44] A. Marchi, R. Rossi, A. Duatti, L. Magon, U. Casellato, R. Graziani, *Transition Met. Chem.* 9 (1984) 299

- [45] G. V. Goeden, B. L. Haymore, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 157
- [46] S. Banerjee, B. K. Dirghangi, M. Menon, A. Pramanik, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2149
- [47] S. Banerjee, S. Bhattacharyya, B. K. Dirghangi, M. Menon, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6
- [48] J. P. Holland, P. J. Barnard, J. R. Dilwortha, D. J. Watkin, *Acta Cryst.* E64 (2008) m773
- [49] J. Y.K. Cheng, K.-K. Cheung, M. C.W. Chan, K.-Y. Wong, C.-M. Che, *Inorg. Chim. Acta* 272 (1998) 176
- [50] N.-S. Choi, S. W. Lee, *J. Organomet. Chem.* 627 (2001) 226
- [51] G. K. Lahiri, S. Goswami, L. R. Falvello, A. Chakravorty, *Znorg. Chem.* 26 (1987) 3365
- [52] W. A. Herrmann, G. Weichselbaumer, R. A. Paciello, R. A. Fischer, E. Herdtweck, J. Okuda, D. W. Marz, *Organometallics* 9 (1990) 489
- [53] J. Chatt, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.* (1962) 4019
- [54] G. Bandoli, T. I. A. Gerber, J. Perils, J. G. H. du Preez, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 96
- [55] I. Booysen, T. I. A. Gerber, E. Hosten, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1749
- [56] C. Imrie, J. R. Dilworth, Y. Zheng, A. Abrahams, T. I. A. Gerber, V. O. Nyamori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2624
- [57] I. Booysen, T. I. A. Gerber, E. Hosten, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 635
- [58] I. Booysen, T. I. A. Gerber, E. Hosten, P. Mayer, Z. R. Tshentu, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1771
- [59] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, M. C. Carletti, L. Macon, *Acta Cryst.* C40 (1984) 1795
- [60] L. Wei, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6445
- [61] A. Ondracek, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* 278 (1998) 245
- [62] S. Sengupta, I. Chakraborty, A. Chakravorty, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1157
- [63] M. Bakir, P. Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 1733
- [64] J. B. Arterburn, K. Venkateswara Rao, D. M. Goreham, M. V. Valenzuela, M. S. Holguin, *Organometallics* 19 (2000) 1789
- [65] P. Mayer, K.C. Potgieter, T.I.A. Gerber, *Polyhedron* 29 (2010) 1423
- [66] M. T. Ahmet, B. Coutinho, J. R. Dilworth, J. R. Miller, S. J. Parrott, Y. Zheng, M. Harman, M. B. Hursthouse, A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 3041
- [67] J. Gangopadhyay, S. Banerjee, J.-T. Chen, C.-Z. Lu, *Polyhedron* 28 (2009) 2503
- [68] S. K. Nayak, T. J. Burkey, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1127

- [69] A. L. Suing, C. R. Dewan, P. S. White, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6080
- [70] Md. A. Masood, B. P. Sullivan, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5425
- [71] M. Porchia, F. Tisato, F. Refosco, C. Bolzati, M. Cavazza-Ceccato, G. Bandoli, A. Dolmella, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4766
- [72] M. Bakir, J. A. M. McKenzie, B. P. Sullivan, *Inorg. Chim. Acta* 254 (1997) 9
- [73] M. T. Ahmet, B. Coutinho, J. R. Dilworth, J. R. Miller, S. J. Parrott, Y. Zheng, *Polyhedron* 15 (1996) 2041
- [74] Md. A. Masood, B. P. Sullivan, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5360
- [75] T. I. A. Gerber, D. G. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.* 59 (2006) 1515
- [76] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1099
- [77] R. S. Shandles, R. K. Murmann, E. O. Schlemper, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1373
- [78] D. Bright, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 703
- [79] A. Barandov, U. Abram, *Polyhedron* 28 (2009) 1155
- [80] V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R.J. Elsegood, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 95
- [81] R. Hubener, U. Abram, J. Strahle, *Acta Cryst.* C51 (1995) 1284
- [82] G. Du, M. M. Abu-Omar, *Curr. Org. Chem.* 12 (2008) 1185
- [83] G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5180
- [84] A. L. Suing, C. R. Dewan, P. S. White, H. Holden Thorp, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 6080
- [85] B. Machura, R. Penczek, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron* 26 (2007) 2581
- [86] P. Mayer, T.I.A. Gerber, B. Buyambo, A. Abrahams, *Polyhedron* 28 (2009) 1174
- [87] G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 465
- [88] D. E. Grove, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1224
- [89] B. D. Sherry, R. N. Loy, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4510
- [90] M.S. Ram, J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 130
- [91] M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.* (2003) 2102
- [92] G. M. Lobmaier, G. D. Frey, D. E. Dewhurst, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics* 26 (2007) 6290
- [93] B. Machura, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 2949
- [94] B. Machura, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron* 27 (2008) 1679
- [95] B. Machura, M. Wolff, I. Gryca, *Inorg. Chim. Acta* 370 (2011) 7
- [96] (a) B. Machura, J. Kusz, *Polyhedron* 27 (2008) 187; (b) J. Arias, C. R. Newlands, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2185; (c) A. Schrockeneder, P. Traar, G. Raber, J. Baumgartner, F. Belaj, Nadia C. Mosch-Zanetti, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11608; (d) U.

- Mazzi, E. Roncari, R. Rossi, V. Bertolasi, O. Traverso, L. Magon, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 289; (e) E. Shuter, H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 368
- [97] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* A64 (2008) 112
- [98] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 0757
- [99] W. Koch, M.C Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley VCH, 2000
- [100] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO (version 3.1)
- [101] E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899
- [102] G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 465
- [103] (a) CrysAlis Pro 2010, Oxford Diffraction Ltd., Oxfordshire, UK; (b) SCALE3 ABSPACK 2010, Oxford Diffraction Ltd., Oxfordshire, UK
- [104] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004
- [105] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell,

- J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSSIAN-09 Inc, Wallingford CT, 2009
- [106] (a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865-68; (b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 78 (1997) 1396
- [107] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 6158-69
- [108] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 97 (1997) 119
- [109] J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2257
- [110] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 28 (1973) 213
- [111] M. M. Francel, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 3654
- [112] T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, 4 (1983) 294
- [113] R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650
- [114] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 197 (1992) 499
- [115] M. E. Casida, [w:] J. M. Seminario (red.), Recent Developments and Applications in Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry, Elsevier, Amsterdam – New York, 1996
- [116] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 3032
- [117] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998) 253
- [118] B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 5151
- [119] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 43
- [120] NBO Version 3.1, E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold
- [121] F. Weinhold, C. R. Landis, Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor Acceptor Perspective, Cambridge University Press, Cambridge, 2005
- [122] B. Machura, M. Wolff, J. Kusz, *Polyhedron* 29 (2010) 1619
- [123] B. Machura, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 2949
- [124] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009
- [125] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227



- [126] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, 1994
- [127] (a) M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* B46 (1990) 256; (b) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34 (1995) 1555
- [128] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, 1999
- [129] F. Weinhold, C.R. Landis, Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, 2 (2001) 91
- [130] Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9901
- [131] (a) G. B. Shul'pin, *C. R. Chimie* 6 (2003) 163–178; (b) G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 39; (c) G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. R. Kudinov, D. Mandelli, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 10480; (d) G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, P. V. Petrovskiy, *Appl. Organometal. Chem.* 24 (2010) 464; (e) G. B. Shul'pin, *Dalton Trans.* 42 (2013) 12794
- [132] U. Schuchardt, D. Mandelli and G. B. Shul'pin, *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 6487
- [133] (a) G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, G. V. Nizova, G. Süss-Fink, S. Stanislas, A. Kitaygorodskiy, V. S. Kulikova, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 1351; (b) D. S. Nesterov, E. N. Chygorin, V. N. Kokozay, V. V. Bon, R. Boča, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, J. Jezierska, A. Ozarowski, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9110; (c) J. A. L. da Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2232; (d) A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 732; (e) L. S. Shul'pina, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *Tetrahedron* 65 (2009) 2424; (f) G. B. Shul'pin, M. V. Kirillova, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. R. Kudinov, A. J. L. Pombeiro, *J. Catal.* 277 (2011) 164; (g) G. B. Shul'pin, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, A. J. L. Pombeiro, E. E. Karslyan, Y. N. Kozlov, *Catal. Commun.* 31 (2013) 32; (h) G. B. Shul'pin, J. Gradinaru, Y. N. Kozlov, *Org. Biomol. Chem.* 1 (2003) 3611; (i) M. V. Kirillova, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, O. Y. Lyakin, A. M. Kirillov, E. P. Talsi, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Catal.* 268 (2009) 26; (j) M. V. Kirillova, A. M. Kirillov, D. Mandelli, W. A. Carvalho, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Catal.* 272 (2010) 9; (k) A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Inorg. Chem.* 65 (2013) 1; (l) A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, P. J. Figiel, K. R. Gruenwald, M. F. C. G. da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 350 (2011) 26; (m) G. B. Shul'pin, G. Süss-Fink, J. R. Lindsay Smith, *Tetrahedron* 55 (1999) 5345; (n) V. B. Romakh, B. Therrien, G. Süss-

- Fink, G. B. Shul'pin, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1315; (o) G. B. Shul'pin, M. V. Kirillova, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. R. Kudinov, A. J. L. Pombeiro, *J. Catal.* 277 (2011) 164; (p) G. B. Shul'pin, H. Stoeckli-Evans, D. Mandelli, Y. N. Kozlov, A. Tesouro Vallina, C. B. Woitiski, R. S. Jimenez, W. A. Carvalho, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 219 (2004) 255
- [134] (a) M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, V. B. Romakh, L. S. Shul'pina, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Catal.* 267 (2009) 140; (b) M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, Y. N. Kozlov, L. S. Shul'pina, A. Kitaygorodskiy, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *ACS Catal.* 1 (2011) 1511

## Dorobek naukowy

### Publikacje:

- 1) B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, **I. Gryca**, p-Tolylimido rhenium(V) complexes - synthesis, X-Ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, *Polyhedron*, 29, 12, 2010, 2381-2392
- 2) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, Novel rhenium(II) complex of 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine — Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, *Inorg. Chem. Commun.*, 13, 8, 2010, 904-908
- 3) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, Synthesis, X-Ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations of p-tolylimido rhenium(V) complexes bearing an imidazole-based ligand, *Polyhedron*, 30, 1, 2011, 142-153
- 4) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, J. Mroziński, Two novel rhenium complexes derived from [ReO(OMe)Cl<sub>2</sub>(dpphen)] – synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties, *Polyhedron*, 30, 2, 2011, 354-363
- 5) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, Novel p-tolylimido rhenium(V) complexes incorporating quinoline-2-carboxylate ion – Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, *Inorg. Chim. Acta*, 370, 1, 2011, 7-17
- 6) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, A. Palion, K. Michalik, Novel Re(I) tricarbonyl complexes of chelating ligands with aromatic N-heterocycle ring and aliphatic amine donor – Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations, *Polyhedron*, 30, 13, 2011, 2275-2285
- 7) B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, **I. Gryca**, I. Nawrot, R. Kruszynski, Rhenium(V) oxocomplexes incorporating 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-tert-pentylphenolate ligand: X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, *Struct. Chem.*, 22, 4, 2011, 765-774
- 8) 1. B. Machura, **I. Gryca**, M. Wolff, Novel p-tolylimido rhenium(V) complexes of imidazole-derived ligand – Synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations, *Polyhedron*, 31, 1, 2012, 128-135
- 9) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, R. Kruszynski, Syntheses, structures, spectroscopic properties and DFT calculations of Re(V)-benzothiazole and 2-(2-aminophenyl)benzothiazole complexes, *Polyhedron*, 40, 1, 2012, 93-104

- 10) J.G. Małecki, **I. Gryca**, M. Penkala, Aryldiazenido ruthenium(II) complexes. Structure and characterization of p-diazenido ruthenium(II) complexes with pyrazole and imidazole ligands. *Polyhedron*, 51, 2013, 102-110
- 11) B. Machura, **I. Gryca**, Synthesis, spectroscopic characterization, X-ray structure and DFT calculations of p-tolylimido rhenium(V) complexes of 2,2'-dipyridylamine, *Polyhedron*, 53, 2013, 83-90
- 12) J. G. Małecki, A. Maroń, **I. Gryca**, A. Mori, T. Suzuki, Ruthenium(II) complexes with quinoline carboxylate as a co-ligand, *Polyhedron*, 62, 2013, 188-202
- 13) J. G. Małecki, A. Maroń, **I. Gryca**, M. Serda, Characterization of a PdII complex with (E)-8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde O-benzyl oxime, *Mendel. Commun.*, 24, 1, 2014, 26-28
- 14) J.G. Małecki, B. Machura, A. Palion, **I. Gryca**, M. Oboz, T. Groń, Heterometallic complexes involving copper(II) and rhenium(VII) centers, *Polyhedron*, 76, 2014, 10-15
- 15) B. Machura, M. Wolff, **I. Gryca**, Rhenium(V) oxocomplexes  $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$  and  $[\text{ReOL}(\text{N-O})_2]^+$ —Synthesis, structure, spectroscopy and catalytic properties, *Coord. Chem. Rev.*, 275, 2014, 154-164
- 16) B. Machura, **I. Gryca**, J. G. Małecki, F. Alonso, Y. Moglie, p-Tolylimido rhenium(V) complexes – synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization, DFT calculations and catalytic activity, *Dalton Trans.*, 43, 2014, 2596-2610
- 17) **I. Gryca**, B. Machura, J. G. Małecki, L. S. Shul'pina, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, New p-tolylimido rhenium(V) complexes with carboxylate-based ligands: synthesis, structures and their catalytic potential in oxidations with peroxides, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 5759-5776
- 18) **I. Gryca**, J. Palion, B. Machura, M. Penkala, R. Kruszynski, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of  $\text{H}_2\text{tppz}[\text{ReCl}_6]$  and  $[\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-Cl})\text{ReCl}_3(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bpzm})_2(\mu\text{-ox})\text{ReCl}_3(\mu\text{-Cl})]_n$ , *Dalton Trans.*, 2015, przyjęty do druku

### Udział w konferencjach naukowych:

- 1) 52 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu (24-25.06.2010) - Prezentacja dwóch posterów.
- 2) 53 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu (30.06-1.07.2011) - Prezentacja dwóch posterów.
- 3) Pomiędzy Naukami - zjazd fizyków i chemików, Chorzów, 5.10.2012 - Prezentacja posteru.

- 4) XVIIIth International Winter School on Coordination Chemistry, 3-7 grudnia 2012, Karpacz, prezentacja ustna: „Rhenium(V) imidocomplexes with N-O-donor ligands – synthesis, X-ray studies, spectroscopic characterization and DFT calculations”
- 5) XXIV. International Conference on Coordination and Bioinorganic Chemistry, Smolenice, 2-7 czerwiec 2013, prezentacja ustna: „Rhenium oxo- and imidocomplexes with bidentate N,O-donor ligands – synthesis, structural and electronic studies.”

### **Inne osiągnięcia:**

- 1) Stypendium doktoranckie w ramach programu UPGOW (Uniwersytet Partnerem Gospodarki Opartej na Wiedzy), w latach 2011-2014
- 2) Staż naukowy w ramach programu International Fellowship of JAUW (Japan Association of University Women), X-XII. 2011 (Tokyo Institute of Technology)
- 3) Staż naukowy w ramach stypendium JSPS (Japanese Society of the Promotion of Science), VIII-IX, 2012 (Okayama University)
- 4) Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wybitne osiągnięcia dla doktorantów (2013/2014)
- 5) Grant promotorski z programu Preludium 5, NCN, pt.: „Bimetaliczne związki koordynacyjne renu(IV) z łącznikiem szczawianowym i tppz (2,3,5,6-tetrakis(2-pirydylo)pirazyna) - badania strukturalne, spektroskopowe i magnetyczne.”

## Materiały dodatkowe

**Tabela S1.** Porównanie eksperymentalnych i obliczonych długości wiązań [Å] dla trzech funkcjonałów (B3LYP, BP86 i PBE1PBE) w połączeniu z kilkoma zestawami baz.

**Tabela S2.** Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR imidokompleksów renu(V)  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ReO}_4$ ).

**Rysunek S1.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$  ( $\text{N-O}$  = ligand N,O-donorowy).

**Rysunek S2.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$  oraz  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  ( $\text{N-O}$  = ligand N,O-donorowy).

**Rysunek S3.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**Tabela S3.** Ilustracje wybranych motywów oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach krystalicznych imidokompleksów renu(V) z kwasem indazolo-3-karboksylowym, 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem i 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem.

**Rysunek S4a.** Energie wybranych najwyższej energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższej energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Rysunek S4b.** Energie wybranych najwyższej energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższej energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Rysunek S4c.** Energie wybranych najwyższej energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższej energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S4a.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S4b.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S4c.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S5.** Diagramy gęstości stanów (Density Of States – DOS) dla imidokompleksów  $\text{renu(V)}$ .

**Tabela S6.** Zmierzone (czarne) i obliczone (czerwone) elektronowe widma absorpcyjne dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S7.** Kształt i obsadzenie orbitali wiązań  $\text{Re-N}_{\text{imido}}$  imidokompleksów  $\text{renu(V)}$  wyznaczonych metodą NBO (*Natural Bond Orbitals Analysis*).

**Tabela S8.** Charakterystyka orbitali donorowych i akceptorowych oraz energie stabilizacji  $\Delta E_{ij}$  dla imidowych związków kompleksowych  $\text{renu(V)}$ .

**Tabela S9.** Dane krystalograficzne dla związków  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S10.** Dane krystalograficzne dla związków  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

**Tabela S11.** Dane krystalograficzne dla związków  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

**Tabela S12.** Dane krystalograficzne dla związków  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ReO}_4, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**Tabela S13.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S14.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

**Tabela S15.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

**Tabela S16.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ReO}_4, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**Tabela S17.** Wiązania wodorowe występujące w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

**Tabela S18.** Wiązania wodorowe występujące w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

**Tabela S19.** Wiązania wodorowe występujące w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

**Tabela S20.** Wiązania wodorowe występujące w związkach  $\text{renu}$  typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{ReO}_4, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

**Tabela S1.** Porównanie eksperymentalnych i obliczonych długości wiązań [Å] dla trzech funkcjonałów (B3LYP, BP86 I PBE1PBE) w połączeniu z kilkoma zestawami baz.

<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]													
Wiązanie	Długość eksperymentalna	B3LYP				BP86				PBE1PBE			
		LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+	LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+	LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+
Re(1)-N(1)	2,156(8)	2,147	2,145	2,146	2,146	2,114	2,110	2,111	2,112	2,122	2,121	2,121	2,121
Re(1)-N(2)	1,708(6)	1,720	1,719	1,720	1,720	1,741	1,739	1,739	1,739	1,707	1,707	1,707	1,706
Re(1)-O(1)	2,035(6)	2,017	2,025	2,024	2,025	2,009	2,017	2,017	2,020	2,010	2,016	2,016	2,018
Re(1)-P(1)	2,433(2)	2,490	2,496	2,498	2,493	2,478	2,483	2,483	2,479	2,446	2,451	2,451	2,448
Re(1)-Cl(1)	2,389(2)	2,444	2,434	2,434	2,434	2,422	2,419	2,419	2,420	2,406	2,399	2,401	2,406
Re(1)-Cl(2)	2,420(3)	2,457	2,457	2,454	2,458	2,451	2,443	2,442	2,444	2,421	2,420	2,418	2,413
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]													
Wiązanie	Długość eksperymentalna	B3LYP				BP86				PBE1PBE			
		LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+	LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+	LTZ631	LTZ631+	LTZ6311	LDZ631+
Re(1)-N(1)	2,110(3)	2,142	2,142	2,144	2,142	2,104	2,104	2,104	2,104	2,113	2,113	2,114	2,112
Re(1)-N(2)	1,708(4)	1,719	1,718	1,718	1,717	1,739	1,738	1,738	1,737	1,706	1,705	1,705	1,705
Re(1)-O(1)	2,072(3)	2,041	2,049	2,049	2,051	2,033	2,040	2,040	2,042	2,035	2,040	2,039	2,042
Re(1)-P(1)	2,4398(11)	2,501	2,508	2,508	2,501	2,478	2,483	2,483	2,478	2,449	2,454	2,453	2,449
Re(1)-Cl(1)	2,3928(12)	2,417	2,410	2,409	2,413	2,404	2,395	2,396	2,399	2,382	2,377	2,377	2,379
Re(1)-Cl(2)	2,3571(11)	2,389	2,386	2,386	2,387	2,382	2,378	2,378	2,379	2,360	2,358	2,398	2,358

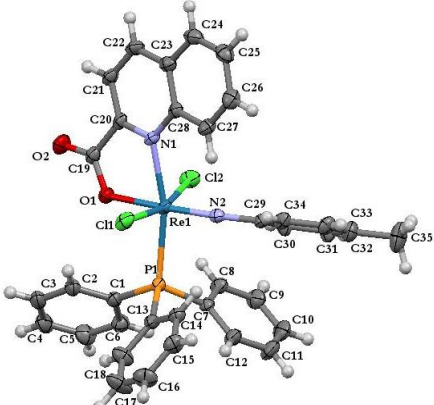
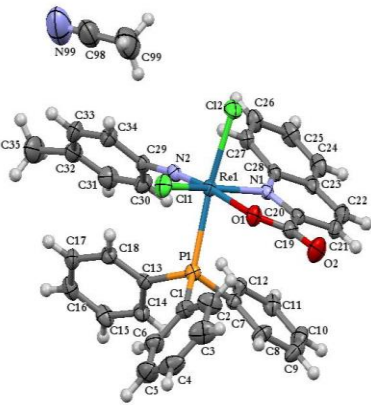
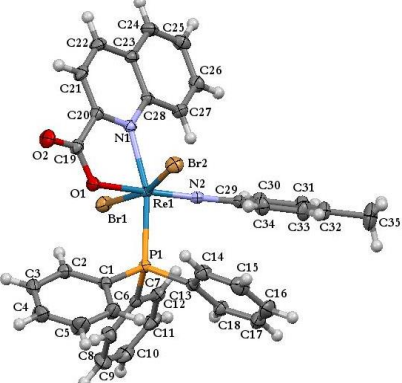
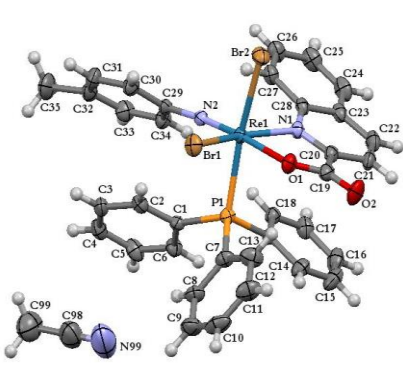
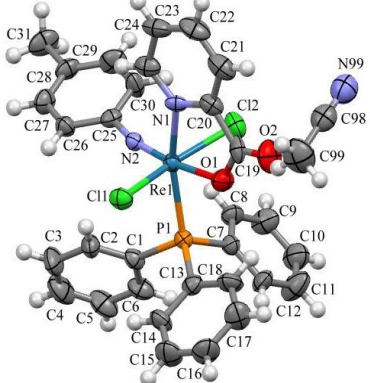
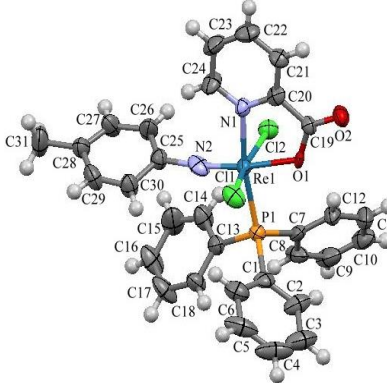
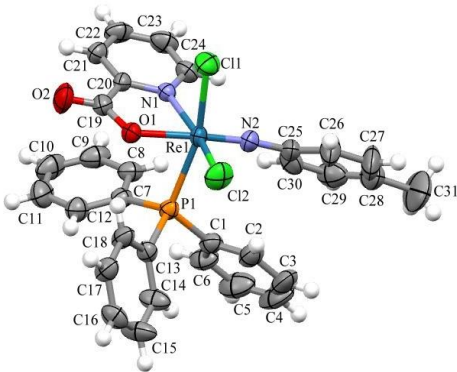
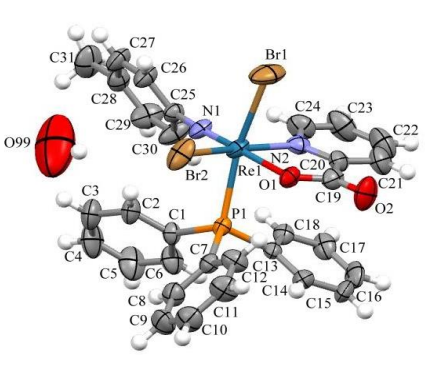


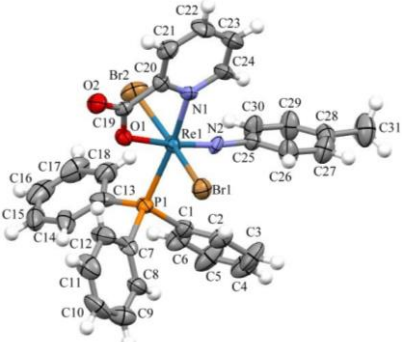
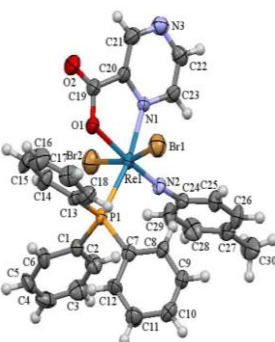
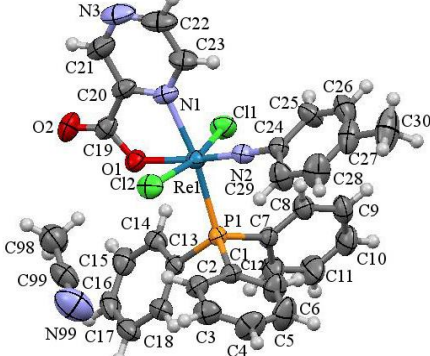
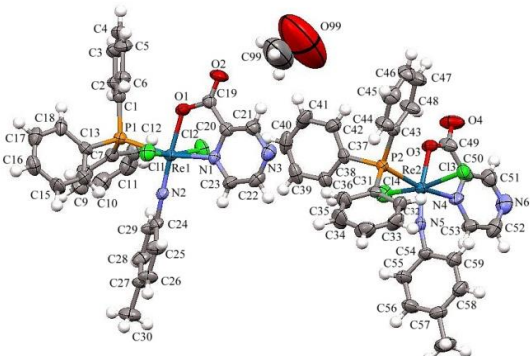
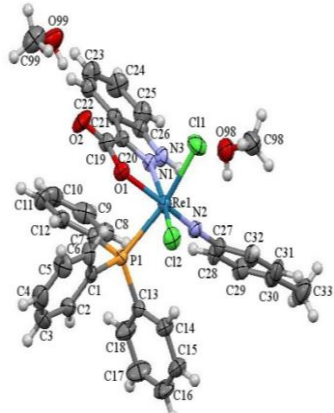
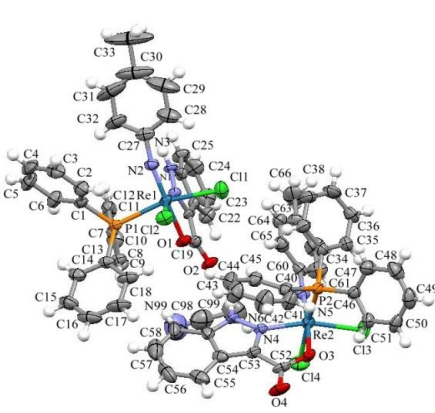
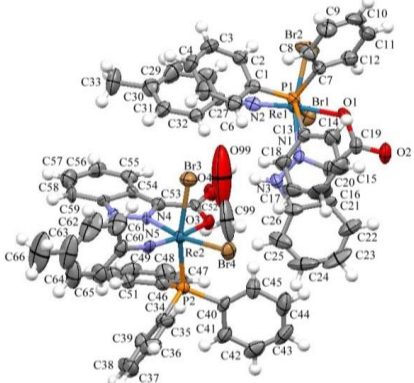
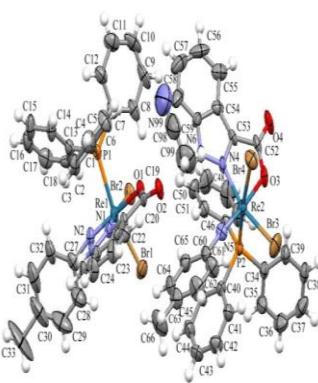
**Tabela S2.** Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR imidokompleksów renu(V)  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ ,  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{Y}$  (X = Cl, Br; Y = Cl, Br,  $\text{ReO}_4$ ).

Imidokompleks renu(V)	$\nu(\text{Re-O})$	$\nu(\text{P-F})$	PPh <sub>3</sub>		$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu(\text{N-H})$
			$\nu(\text{P-C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$				
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )X <sub>2</sub> (N-O)(PPh <sub>3</sub> )]								
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	–	–	1095	1460, 1435	1299, 1277	1589, 1481	1685	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1098	1434, 1413	1303, 1285	1589, 1482	1689	
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	–	–	1095	1453, 1435	1272, 1222	1591, 1481	1646	3148
<i>cis</i> -(Br,Br)-2[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	–	–	1094	1451, 1435	1270, 1220	1590, 1480	1645	3151
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	–	–	1094	1462, 1434	1313, 1282	1605, 1590, 1482	1679	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1094	1464, 1435	1314, 1275	1607, 1591, 1482	1690	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1448, 1435	1312, 1287	1614, 1588, 1481	1677	–
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (py-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·H <sub>2</sub> O	–	–	1096	1467, 1434	1314, 1280	1589, 1482	1682	–
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1455, 1435	1313	1589, 1514, 1482	1680	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1095	1455, 1434	1319	1614, 1591, 1516, 1482	1690	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1097	1458, 1433	1313	1590, 1515, 1481	1683	–
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]·MeCN	–	–	1094	1455, 1434	1318	1614, 1590, 1516, 1482	1690	–
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1434	1328, 1258	1586, 1518, 1482	1686	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1093	1461, 1433	1330, 1262	1616, 1589, 1521, 1481	1686	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1091	1458, 1435	1329, 1257	1588, 1519, 1482	1698	–
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1091	1453, 1433	1329, 1257	1587, 1518, 1481	1686	–
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1097	1449, 1436	1278, 1246	1617, 1589, 1560, 1482	1684	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1096	1434	1275, 1241	1591, 1551, 1481	1690	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1096	1436	1278, 1246	1617, 1590, 1482	1685	–
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1436	1278, 1241	1618, 1590, 1481	1685	
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1093	1459, 1443,	–	1621, 1600, 1575,	–	3210

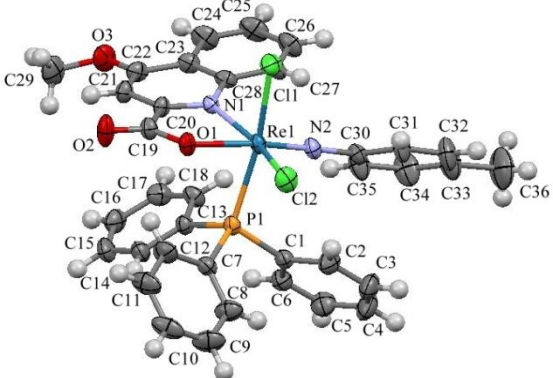
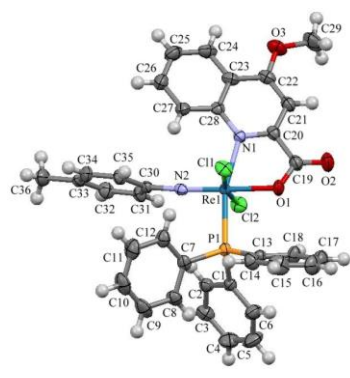
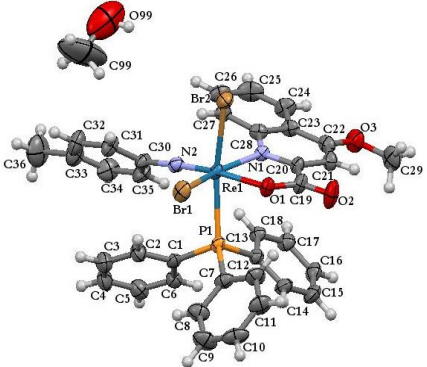
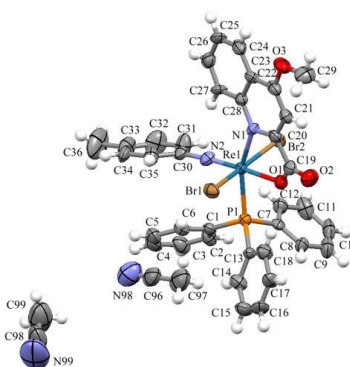
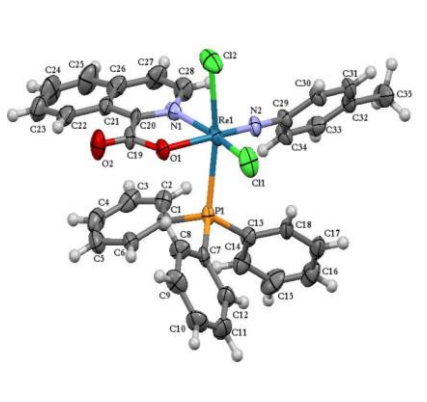
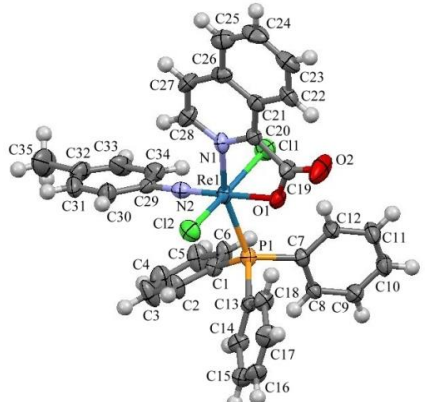
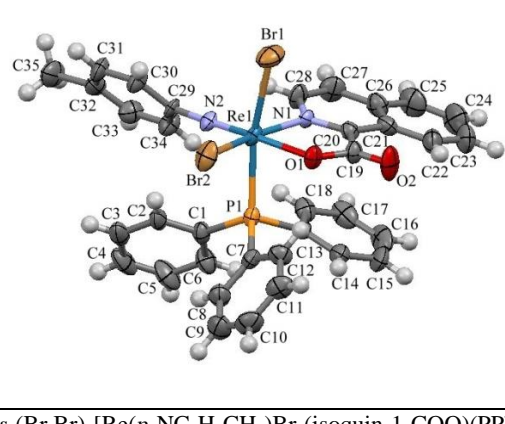
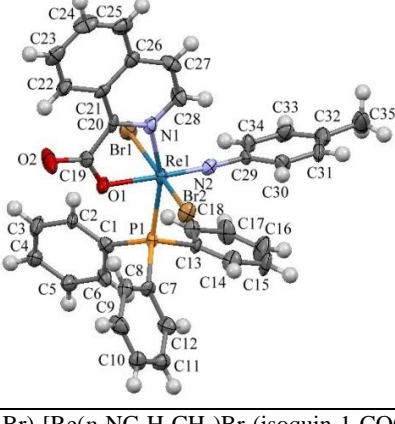
				1435		1562, 1531, 1482		
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1093	1460, 1443	–	1620, 1601, 1569, 1527, 1484, 1460	–	3250
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )] MeCN	–	–	1089	1433	–	1590, 1570, 1482	–	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1090	1432	–	1610, 1587, 1503, 1496, 1481	–	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )] 2MeCN	–	–	1089	1454, 1434	–	1592, 1572, 1481, 1472	–	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1089	1453, 1444, 1433	–	1593, 1553, 1479, 1471	–	–
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1458, 1432	–	1607, 1592, 1560, 1534, 1473	–	–
<i>trans</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1099	1458, 1432	–	1607, 1592, 1561, 1534, 1473	–	–
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )] CHCl <sub>3</sub>	–	–	1093	1458, 1434	–	1623, 1592, 1530, 1471	–	3261
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1093	1458, 1434	–	1622, 1592, 1531, 1475	–	3257
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )] MeCN	–	–	1095	1457, 1435	–	1590, 1571, 1482	–	–
<i>cis</i> -(Br,Br)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]	–	–	1092	1458, 1435	–	1592, 1570, 1482	–	–
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)]ReO<sub>4</sub></b>								
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub>	905	–	1091	1435	–	1590, 1572, 1503, 1497, 1481	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	908	–	1090	1434	–	1590, 1571, 1503, 1496, 1481	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub>	903	–	1091	1458, 1438	–	1589, 1559, 1482	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]ReO <sub>4</sub> ·PPh <sub>3</sub>	909	–	1091	1443, 1433	–	1593, 1570, 1560, 1481, 1469	–	–
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)]PF<sub>6</sub></b>								
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	–	837	1091	1434	–	1591, 1571, 1498, 1481	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br(hmpbta)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	–	836	1090	1434	–	1591, 1571, 1503, 1497, 1481	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	–	839	1095	1458, 1435	–	1591, 1560, 1482, 1472	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Br(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	–	838	1097	1458, 1442, 1436	–	1591, 1572, 1560, 1482, 1471	–	–
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbo)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub> ·PPh <sub>3</sub>	–	839	1092	1460, 1434	–	1594, 1570, 1560,	–	–

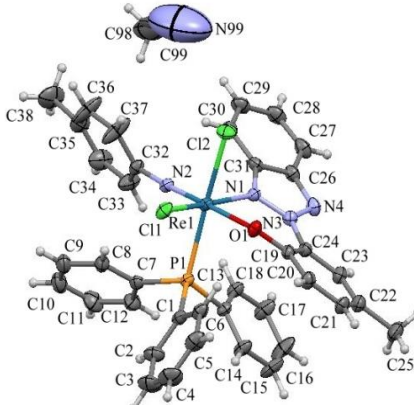
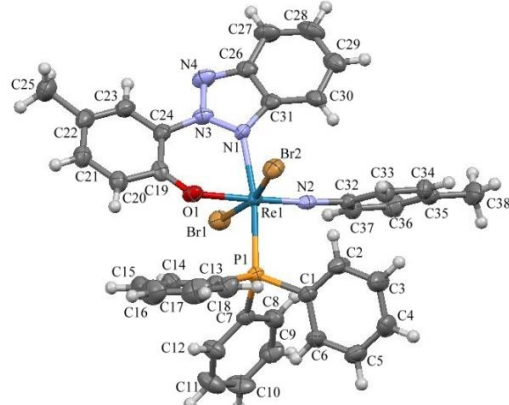
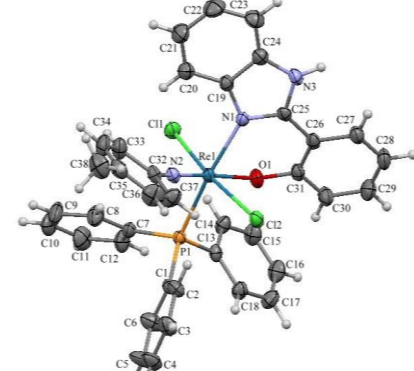
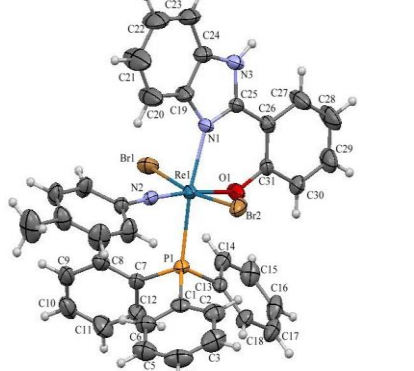
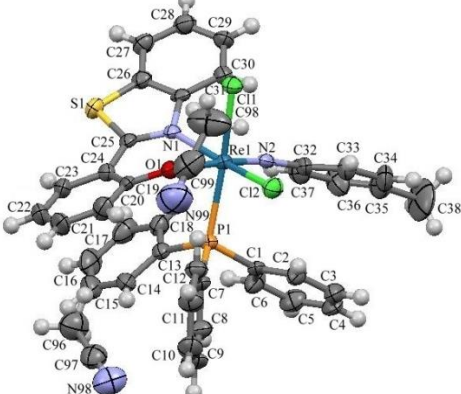
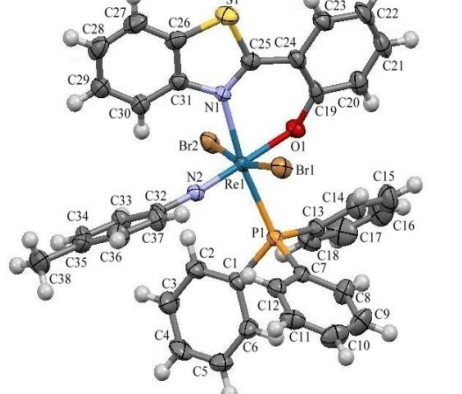
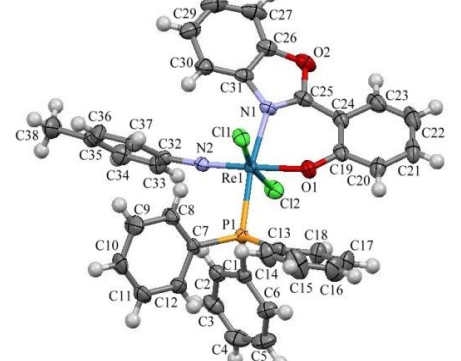
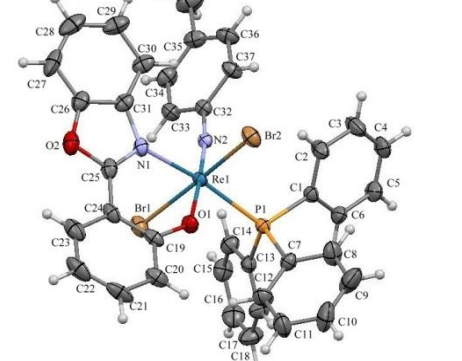
						1530, 1481		
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6\cdot\text{PPh}_3$	—	839	1092	1460, 1434	—	1594, 1570, 1560, 1530, 1481	—	—
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6\cdot\text{PPh}_3$	—	843	1092	1462, 1449, 1434	—	1592, 1566, 1536, 1483	—	3359
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6\cdot\text{PPh}_3$	—	839	1093	1475, 1459, 1444, 1437	—	1599, 1560, 1556, 1529, 1475	—	3405
<b><math>[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{Y}</math> (Y = Cl, Br, <math>\text{ReO}_4</math>)</b>								
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4\cdot\text{MeOH}$	916	—	1096	1455, 1434	—	1620, 1592, 1549, 1460	—	3401
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$	—	—	1090	1462, 1450, 1437	—	1626, 1603, 1564, 1536, 1513, 1483	—	3434
$[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{Br}$	—	—	1094	1477, 1446	—	1619, 1601, 1562, 1530	—	3433

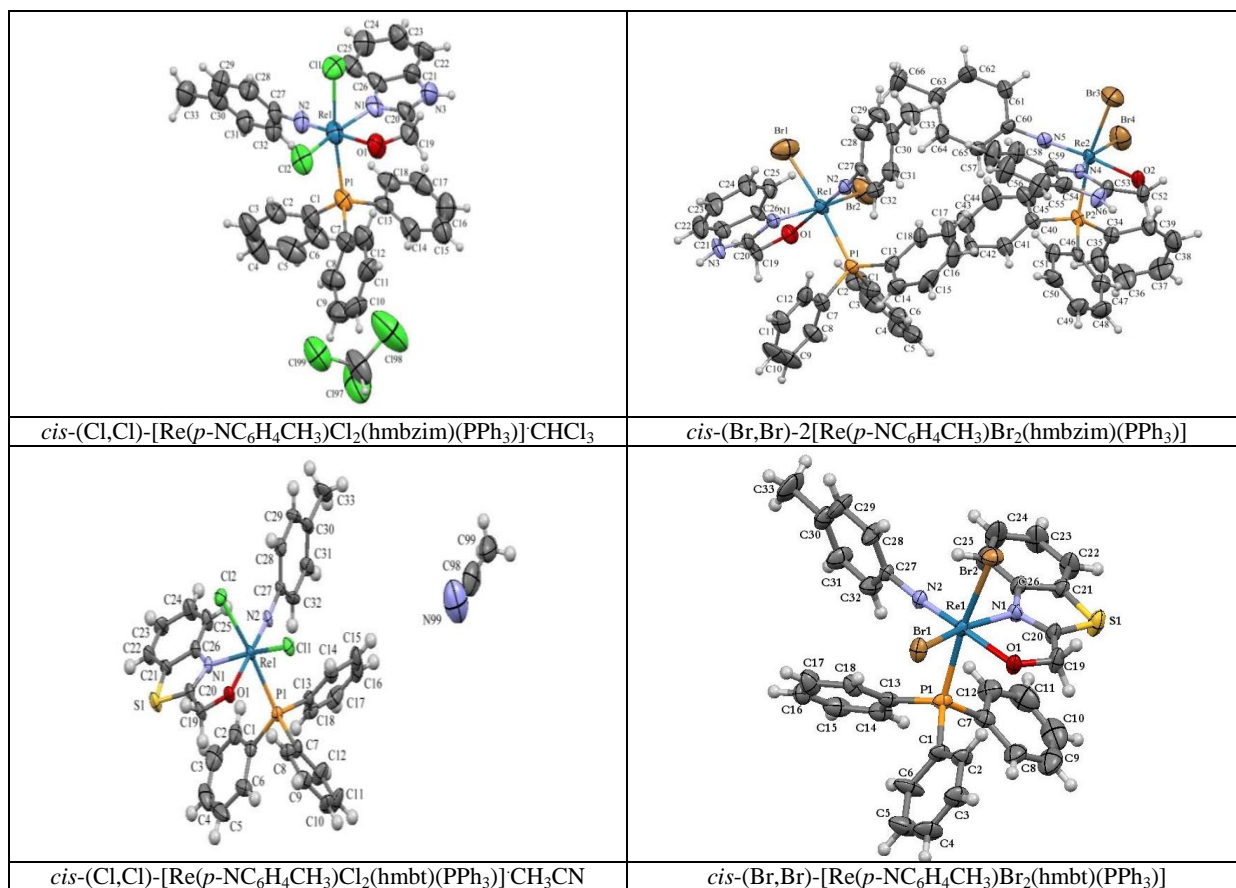
	
<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] CH<sub>3</sub>CN</p>
	
<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>cis</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] CH<sub>3</sub>CN</p>
	
<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] CH<sub>3</sub>CN</p>	<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>cis</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)] H<sub>2</sub>O</p>

	
<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN</p>	<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-2[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(py-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH</p>
	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2CH<sub>3</sub>OH</p>	<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-2[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN</p>
	
<p><i>cis</i>-(Br,Br)-2[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH</p>	<p><i>cis</i>-(Br,Br)-2[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN</p>



	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>cis</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·2CH<sub>3</sub>CN</p>
	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>cis</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</p>

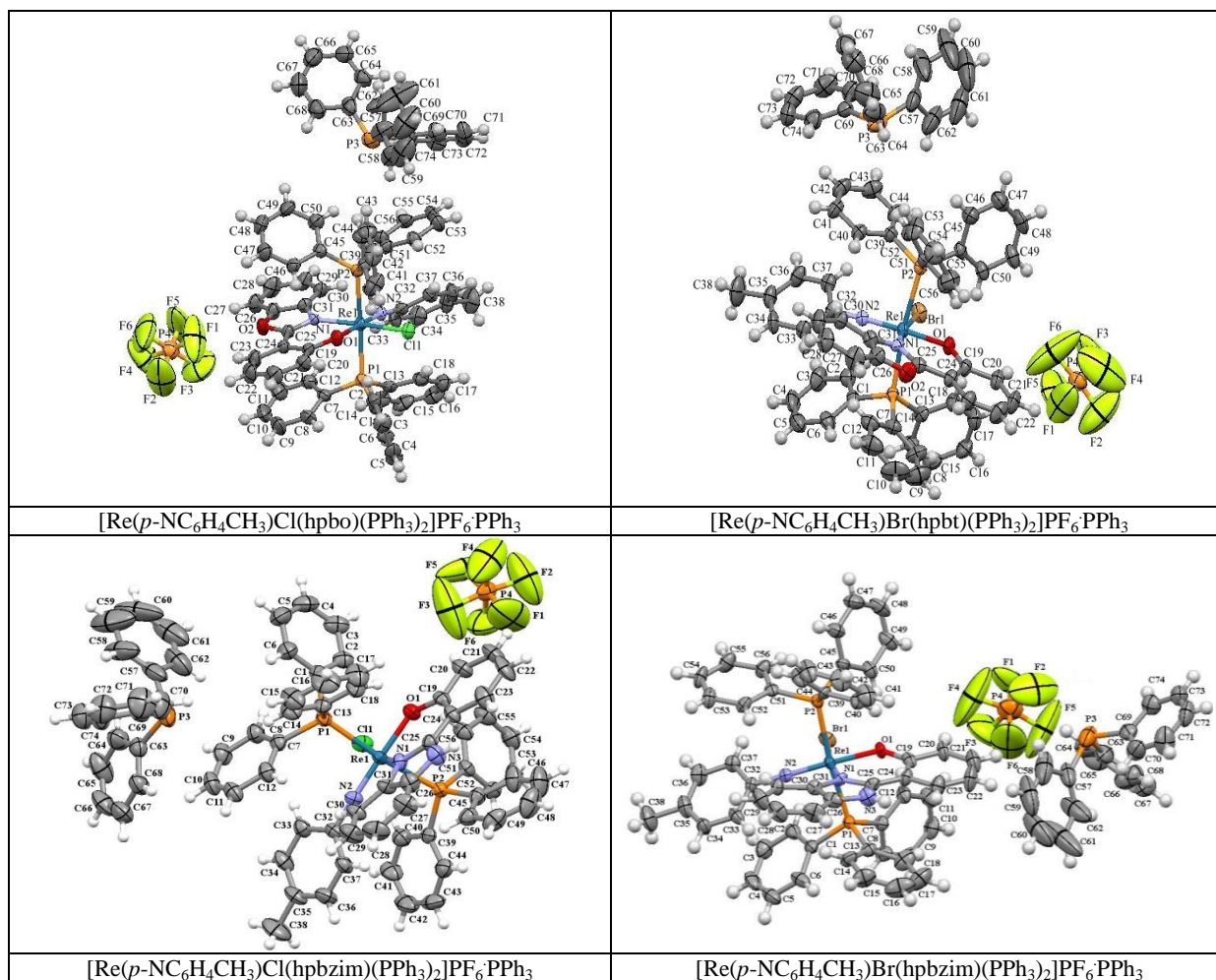
	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)]·CH<sub>3</sub>CN</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)]·2CH<sub>3</sub>CN</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)]</p>
	
<p><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)]</p>	<p><i>trans</i>-(Br,Br)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)]</p>



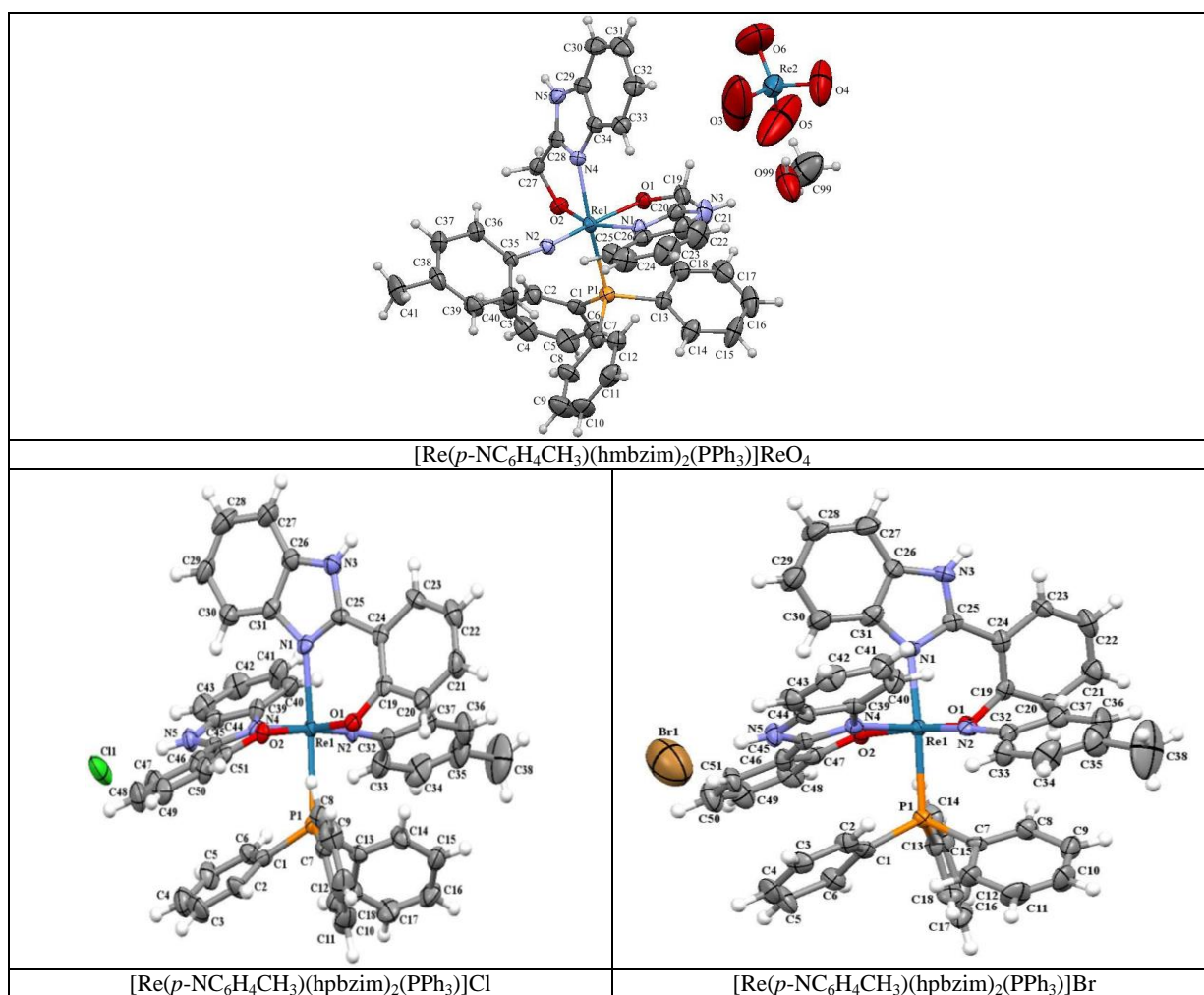
**Rysunek S1.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)] (N–O = ligand N,O-donorowy).



<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub></p>	<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub></p>
<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub></p>	<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub>PPh<sub>3</sub></p>
<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></p>	<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></p>
<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></p>	<p>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub></p>

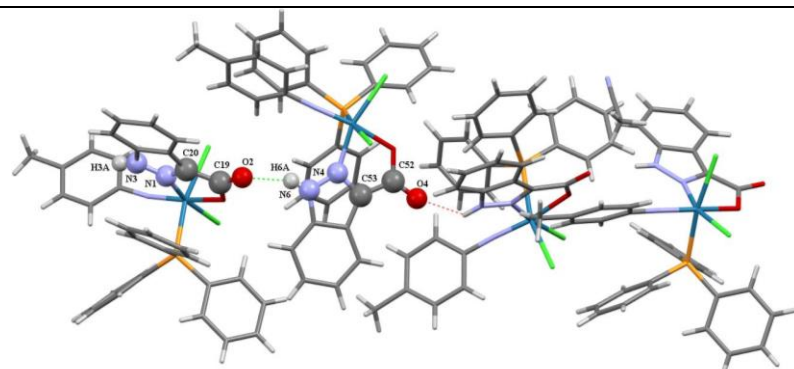
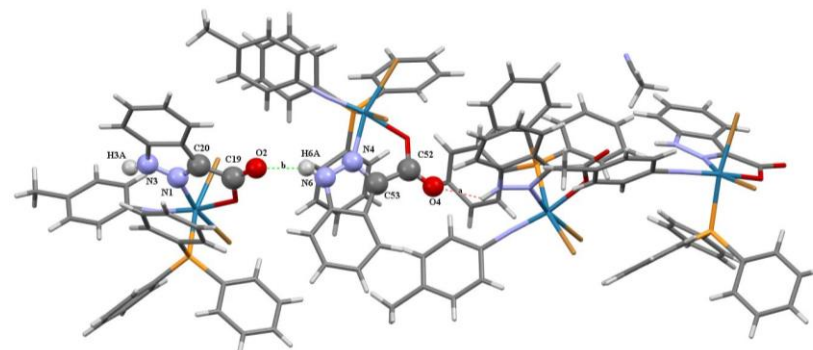
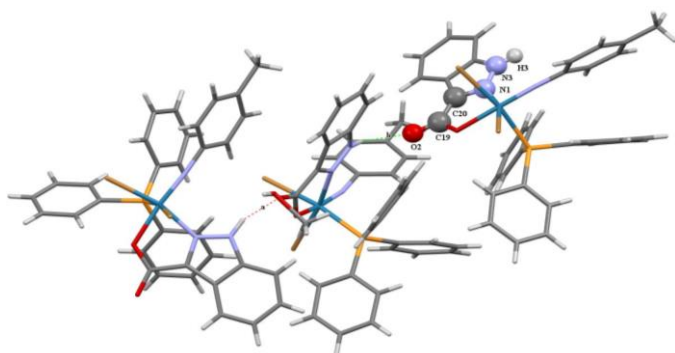


**Rysunek S2.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorze [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ReO<sub>4</sub> oraz [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N–O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> (N–O = ligand N,O-donorowy).

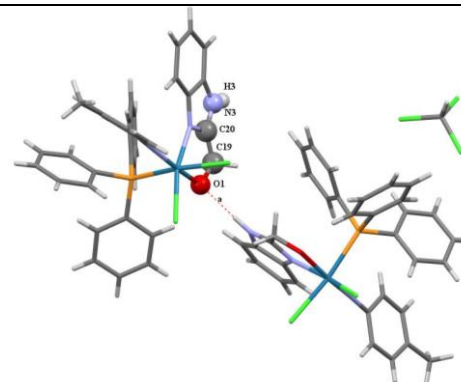


**Rysunek S3.** Jednostki asymetryczne związków koordynacyjnych renu(V) o wzorach  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$  i  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

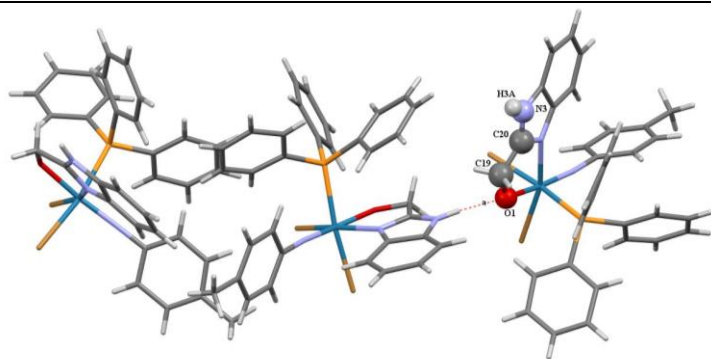
**Tabela S3.** Ilustracje wybranych motywów oddziaływań międzycząsteczkowych w strukturach krystalicznych imidokompleksów  $\text{renu(V)}$  z kwasem indazolo-3-karboksylowym, 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem i 2-(hydroksymetylo)-1H-benzimidazolem.


$$cis-(Cl,Cl)-2[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_2(ind-3-COO)(PPh_3)] \cdot MeCN [C_2^2(12)]$$

$$cis-(Br,Br)-2[Re(p-NC_6H_4CH_3)Br_2(ind-3-COO)(PPh_3)] \cdot MeCN [C_2^2(12)]$$


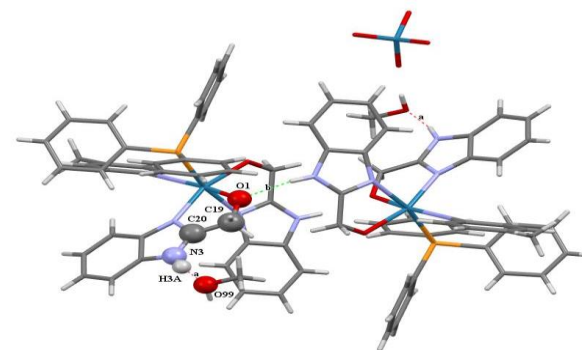
*cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·MeOH [C<sub>2</sub><sup>2</sup>(12)]


$$cis-(Cl,Cl)-[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_2(hmbzim)(PPh_3)] \cdot CHCl_3$$
 [C(5)]

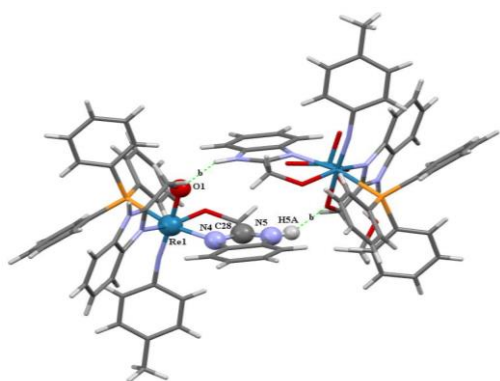




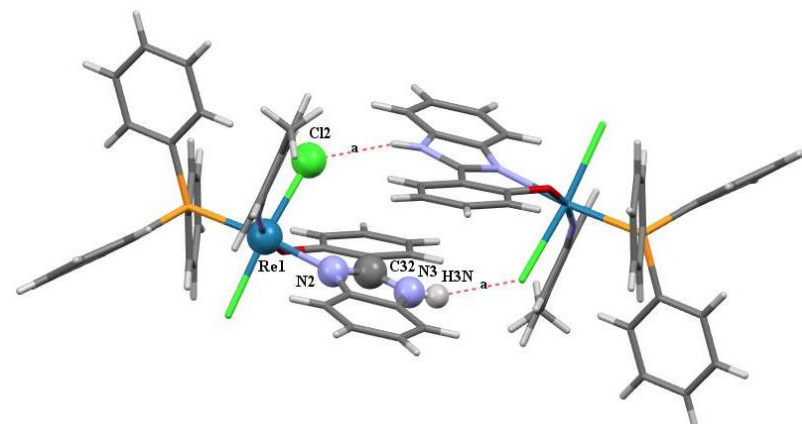
*cis*-(Br,Br)-2[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)] [C(5)]



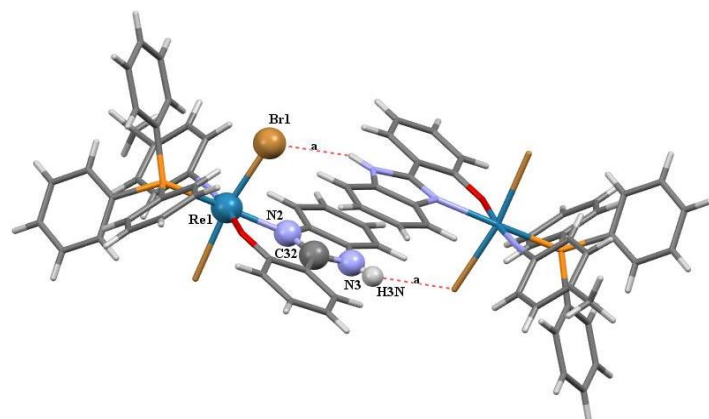
[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]ReO<sub>4</sub>·MeOH [D<sub>3</sub><sup>3</sup>(16)]



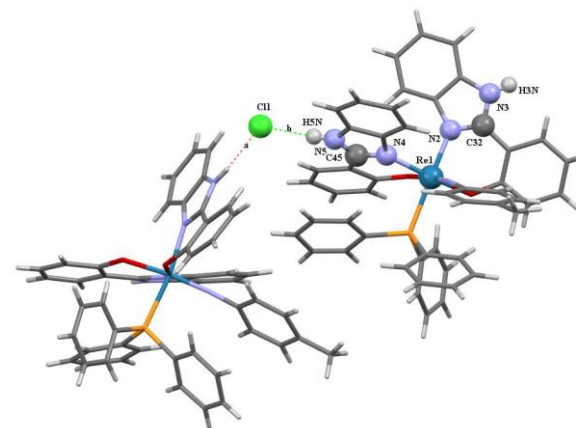
[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]ReO<sub>4</sub>·MeOH [R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8)]



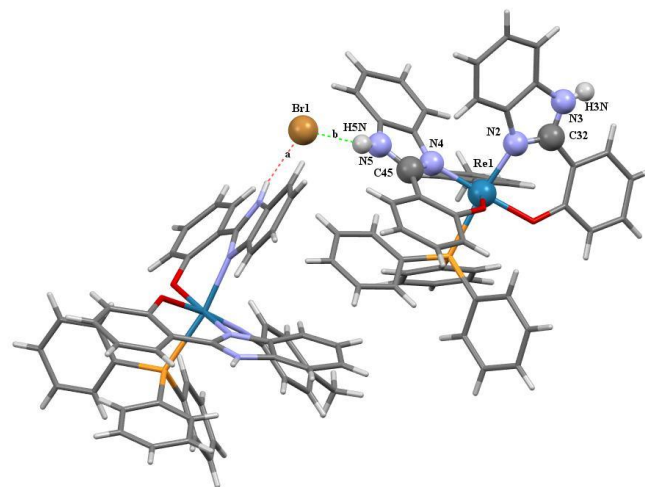
*trans*-(Cl,Cl)-[Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbzim)(PPh<sub>3</sub>)] [R<sub>2</sub><sup>2</sup>(12)]



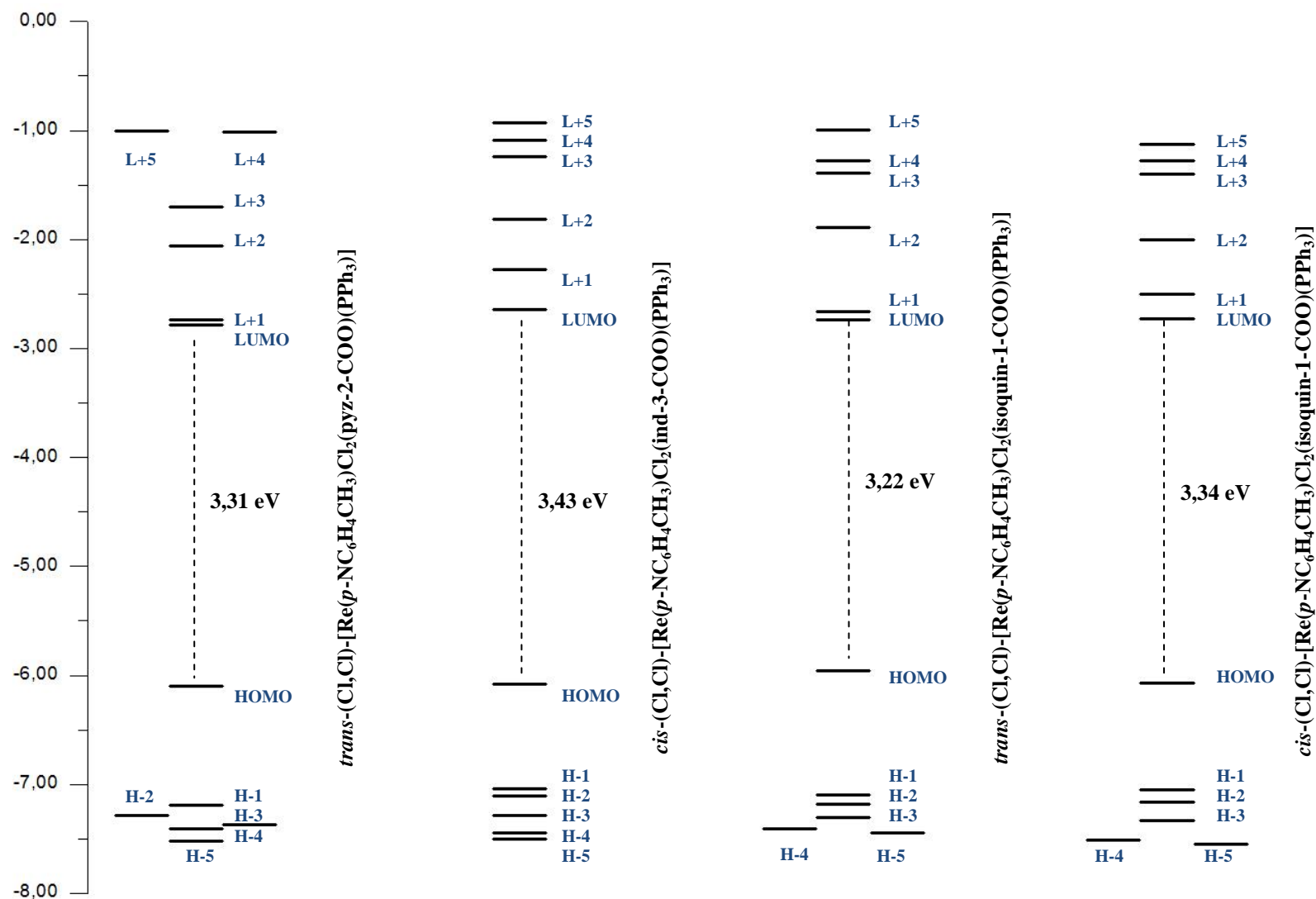
$trans-(Br,Br)-[Re(p-NC_6H_4CH_3)Br_2(hpbzim)(PPh_3)]$  [ $R_2^2(12)$ ]



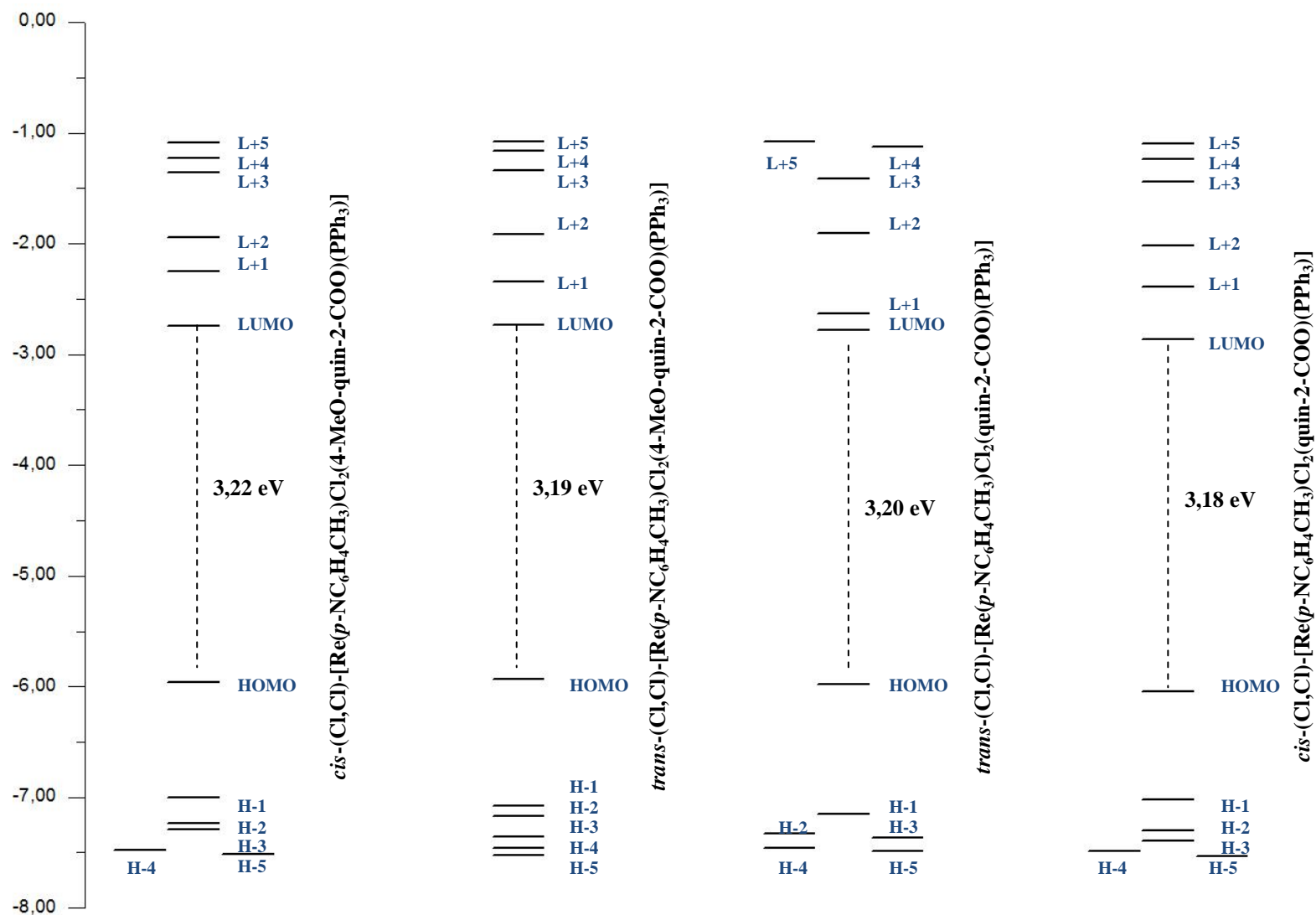
$[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]Cl$  [ $C_1^2(10)$ ]



$[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hpbzim)_2(PPh_3)]Br$  [ $C_1^2(10)$ ]

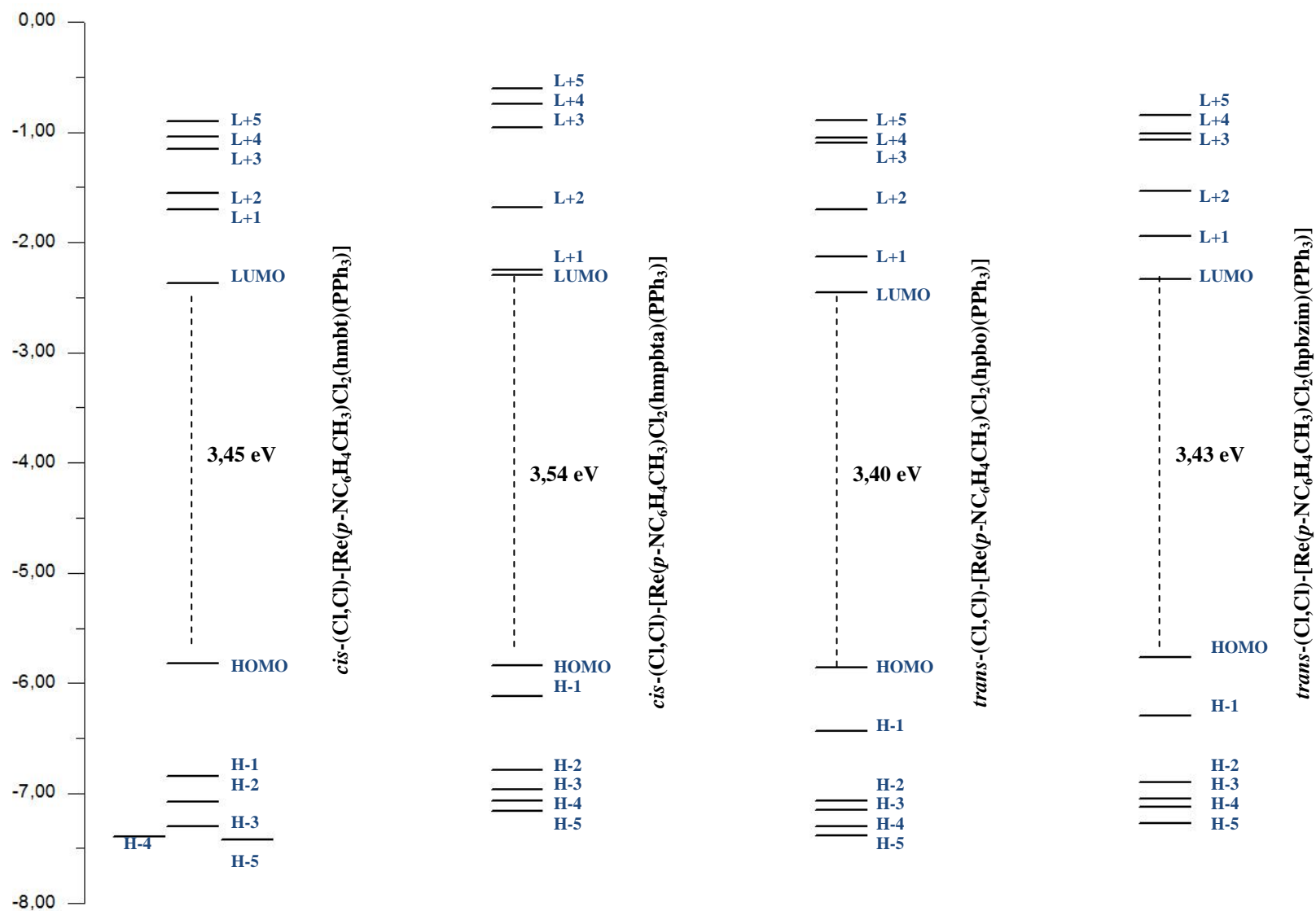


**Rysunek S4a.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)].



**Rysunek S4b.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)].





**Rysunek S4c.** Energie wybranych najwyższych energetycznych zajętych orbitali cząsteczkowych (HOMO) i kilku najniższych energetycznych wirtualnych orbitali cząsteczkowych (LUMO) dla związków koordynacyjnych typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(N–O)(PPh<sub>3</sub>)].

**Tabela S4a.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (isoquin-1-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	
L+5	-1,00	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 85% / 15%	-0,92	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-0,98	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 85% / 15%	-1,12	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	
L+4	-1,01	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,08	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,27	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,26	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 85% / 15%	
L+3	-1,69	$\pi^*(\text{pyz-2-COO})/\text{d}$ 85% / 15%	-1,23	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-1,38	$\pi^*(\text{isoquin-1-COO})$	-1,38	$\pi^*(\text{isoquin-1-COO})$	
L+2	-2,05	$\text{d}/\pi^*(\text{pyz-2-COO})/\pi^*(p\text{-tol})$ 40% / 35% / 25%	-1,81	$\pi^*(\text{ind-3-COO})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 80% / 13% / 7%	-1,89	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{isoquin-1-COO})$ 50% / 30% / 20%	-2,00	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{isoquin-1-COO})$ 50% / 30% / 20%	
L+1	-2,73	$\pi^*(\text{pyz-2-COO})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 80% / 10% / 10%	-2,27	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{ind-3-COO})$ 45% / 35% / 20%	-2,66	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{isoquin-1-COO})$ 45% / 35% / 20%	-2,49	$\pi^*(\text{isoquin-1-COO})/\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}$ 40% / 35% / 25%	
L	-2,78	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}$ 60% / 40%	-2,64	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{ind-3-COO})$ 45% / 40% / 15%	-2,73	$\pi^*(\text{isoquin-1-COO})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 70% / 15% / 15%	-2,72	$\pi^*(\text{isoquin-1-COO})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 55% / 25% / 20%	
H	-6,09	$\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 60% / 40%	-6,07	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{ind-3-COO})$ 60% / 25% / 15%	-5,96	$\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 60% / 40%	-6,07	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{isoquin-1-COO})$ 60% / 25% / 15%	
H-1	-7,18	$\pi(p\text{-tol})/\text{d}/\pi(\text{PPh}_3)$ 65% / 20% / 15%	-7,04	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{ind-3-COO})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 45% / 40% / 10% / 5%	-7,10	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 60% / 20% / 20%	-7,05	$\pi(p\text{-tol})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 75% / 15% / 10%	
H-2	-7,28	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})/\text{d}$ 75% / 15% / 10%	-7,10	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{ind-3-COO})$ 60% / 40%	-7,17	$\pi(\text{isoquin-1-COO})$	-7,16	$\pi(\text{isoquin-1-COO})/\pi(\text{PPh}_3)$ 90% / 10%	
H-3	-7,37	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,29	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\text{d}$ 75% / 15% / 10%	-7,31	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,33	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{isoquin-1-COO})$ 75% / 15% / 10%	
H-4	-7,40	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,44	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,41	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 85% / 15%	-7,51	$\pi(\text{PPh}_3)$	
H-5	-7,51	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 90% / 10%	-7,49	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 80% / 20%	-7,45	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})/\text{d}$ 75% / 15% / 10%	-7,54	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 85% / 15%	

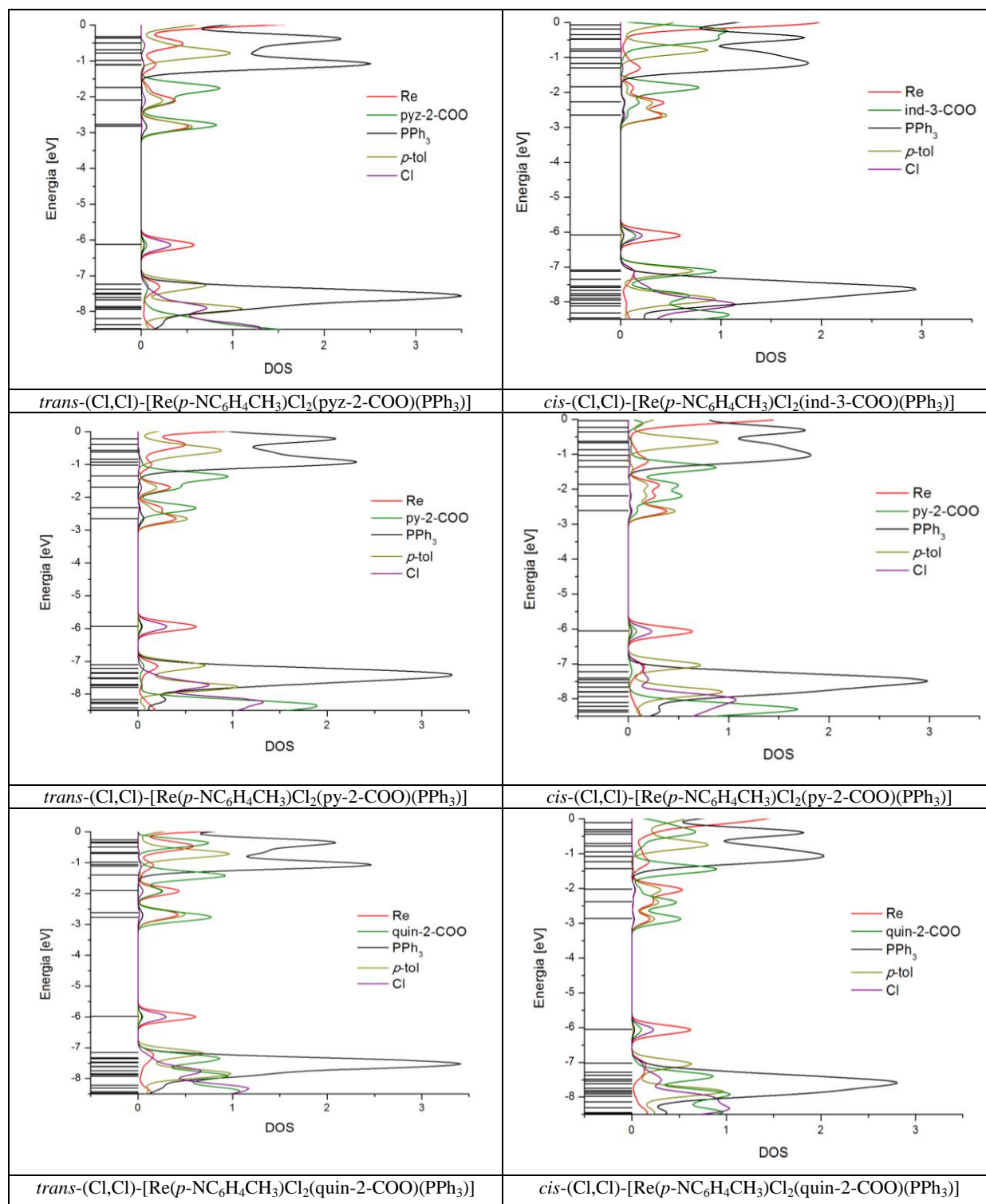
**Tabela S4b.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

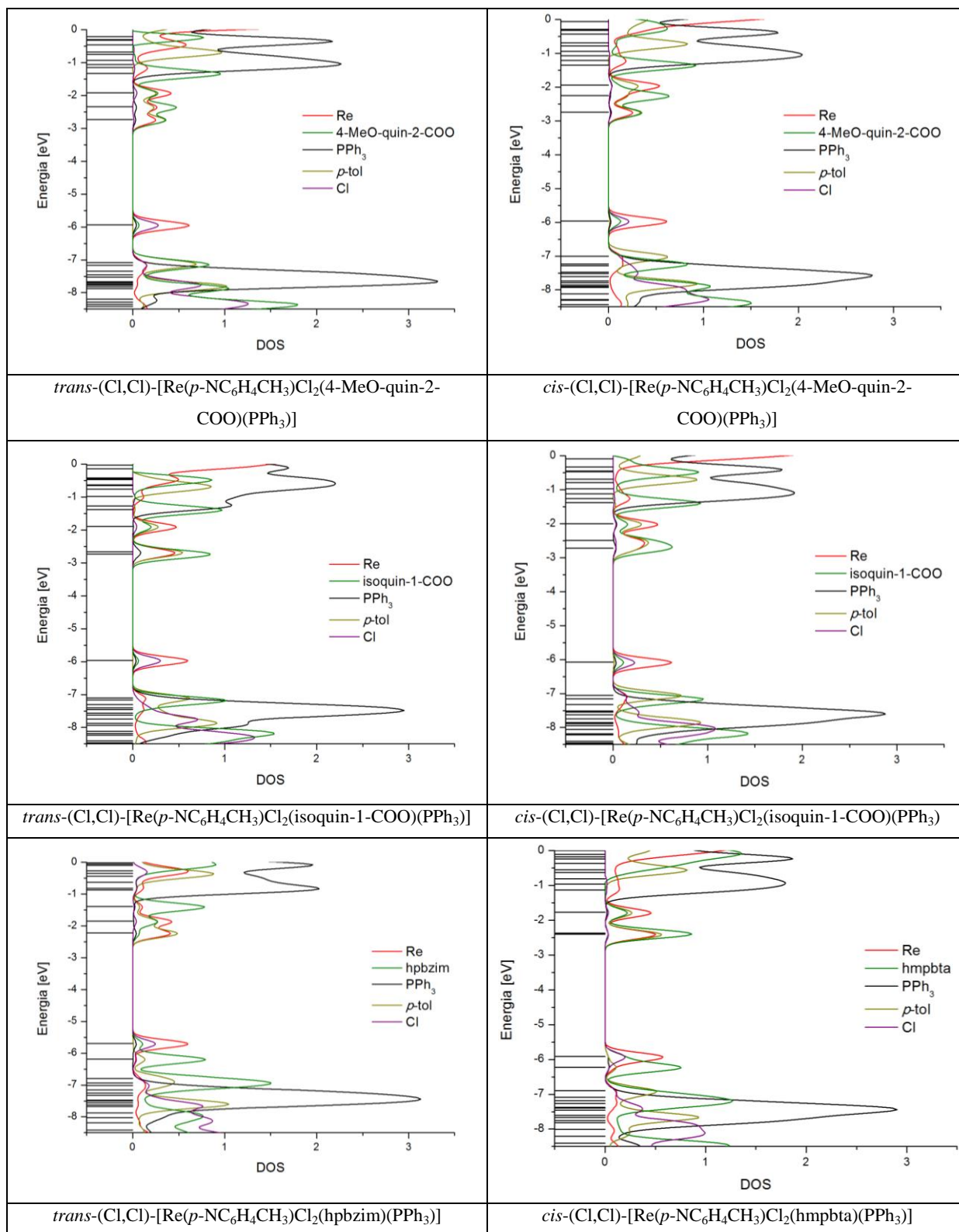
	<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]	
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-1,08	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,07	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,07	$\pi^*(\text{PPh}_3)/ d$ 85% / 15%	-1,09	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-1,22	$\pi^*(\text{PPh}_3)/ d$ 85% / 15%	-1,16	$\pi^*(\text{PPh}_3)/ d$ 80% / 20%	-1,12	$\pi^*(\text{PPh}_3)/ d$ 90% / 10%	-1,23	$\pi^*(\text{PPh}_3)/ d$ 85% / 15%
L+3	-1,35	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})$	-1,33	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})$	-1,40	$\pi^*(\text{quin-2-COO})$	-1,44	$\pi^*(\text{quin-2-COO})$
L+2	-1,94	$d/ \pi^*(p\text{-tol})/ \pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})$ 55% / 30% / 15%	-1,91	$d/ \pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})$ 45% / 30% / 25%	-1,90	$d/ \pi^*(\text{quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})$ 45% / 30% / 25%	-2,01	$d/ \pi^*(p\text{-tol})/ \pi^*(\text{quin-2-COO})$ 55% / 30% / 15%
L+1	-2,25	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 65% / 20% / 15%	-2,34	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ d/ \pi^*(p\text{-tol})$ 50% / 30% / 20%	-2,62	$\pi^*(p\text{-tol})/ d/ \pi^*(\text{quin-2-COO})$ 40% / 35% / 25%	-2,38	$\pi^*(\text{quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 50% / 30% / 20%
L	-2,74	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 40% / 35% / 25%	-2,73	$\pi^*(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 40% / 35% / 25%	-2,77	$\pi^*(\text{quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 65% / 20% / 15%	-2,86	$\pi^*(\text{quin-2-COO})/ \pi^*(p\text{-tol})/ d$ 55% / 25% / 20%
H	-5,96	$d/ \pi(\text{Cl})/ \pi(4\text{-MeO-quin-2-COO})$ 60% / 25% / 15%	-5,93	$d/ \pi(\text{Cl})/ \pi(4\text{-MeO-quin-2-COO})$ 60% / 30% / 10%	-5,97	$d/ \pi(\text{Cl})$ 60% / 40%	-6,04	$d/ \pi(\text{Cl})/ \pi(\text{quin-2-COO})$ 65% / 25% / 10%
H-1	-7,00	$\pi(p\text{-tol})/ d/ \pi(\text{Cl})$ 65% / 20% / 15%	-7,07	$\pi(p\text{-tol})/ \pi(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ d$ 45% / 40% / 15%	-7,15	$\pi(p\text{-tol})/ d/ \pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{quin-2-COO})$ 65% / 15% / 10% / 10%	-7,02	$\pi(p\text{-tol})/ d/ \pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})$ 60% / 15% / 15% / 10%
H-2	-7,23	$\pi(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi(\text{PPh}_3)$ 80% / 20%	-7,17	$\pi(4\text{-MeO-quin-2-COO})/ \pi(p\text{-tol})/ \pi(\text{Cl})/ d$ 50% / 30% / 10% / 10%	-7,33	$\pi(\text{quin-2-COO})/ \pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})$ 70% / 20% / 10%	-7,29	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})/ d$ 70% / 15% / 15%
H-3	-7,29	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})/ d/ \pi(p\text{-tol})$ 65% / 15% / 10% / 10%	-7,35	$\pi(\text{PPh}_3)/ d$ 85% / 15%	-7,36	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(p\text{-tol})/ d$ 80% / 10% / 10%	-7,38	$\pi(\text{quin-2-COO})/ \pi(\text{PPh}_3)$ 80% / 20%
H-4	-7,47	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,45	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,45	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{quin-2-COO})$ 90% / 10%	-7,48	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{quin-2-COO})$ 90% / 10%
H-5	-7,51	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})$ 80% / 20%	-7,52	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,48	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{quin-2-COO})$ 85% / 15%	-7,52	$\pi(\text{PPh}_3)/ \pi(\text{Cl})$ 80% / 20%

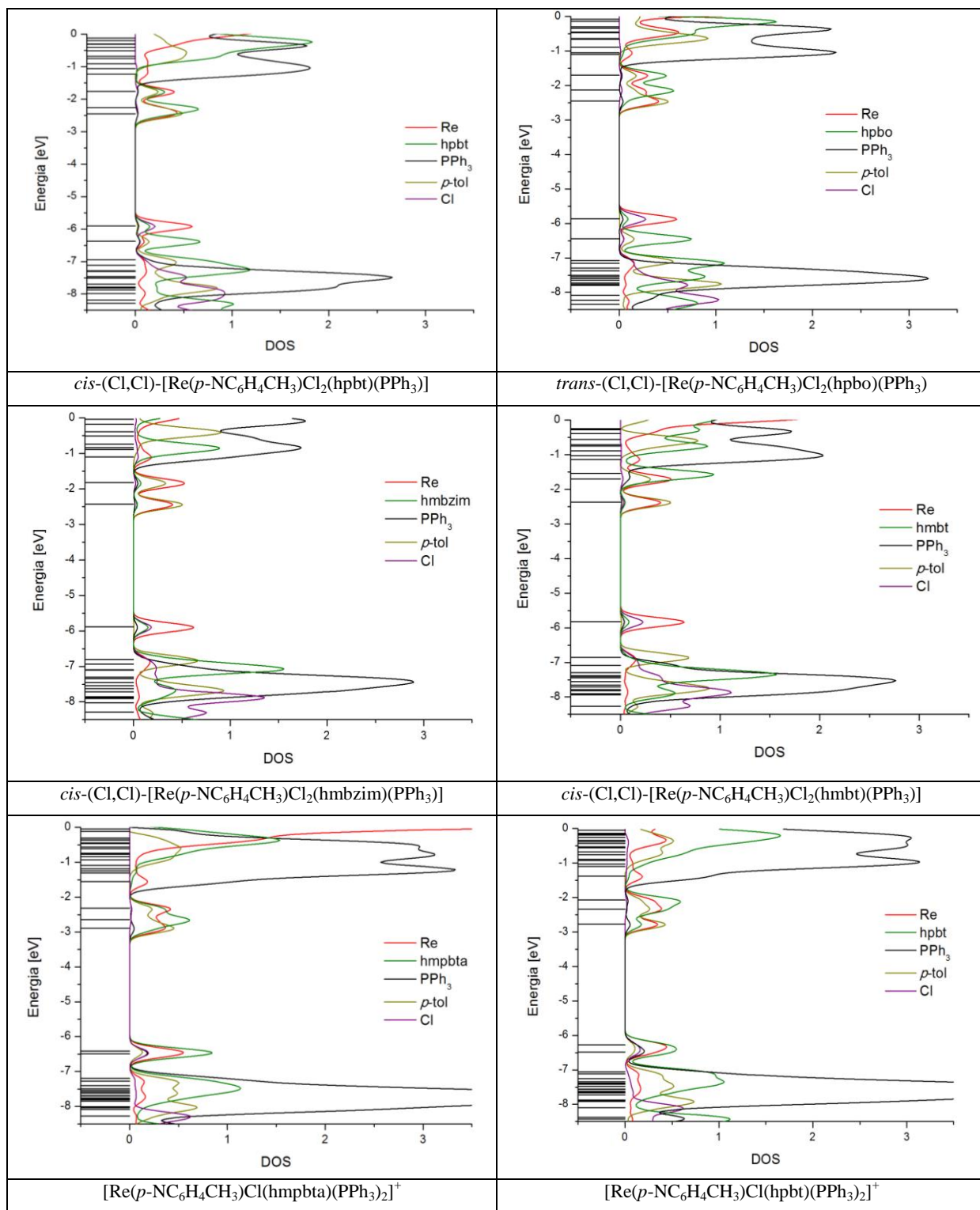
**Tabela S4c.** Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali cząsteczkowych przykładowych związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

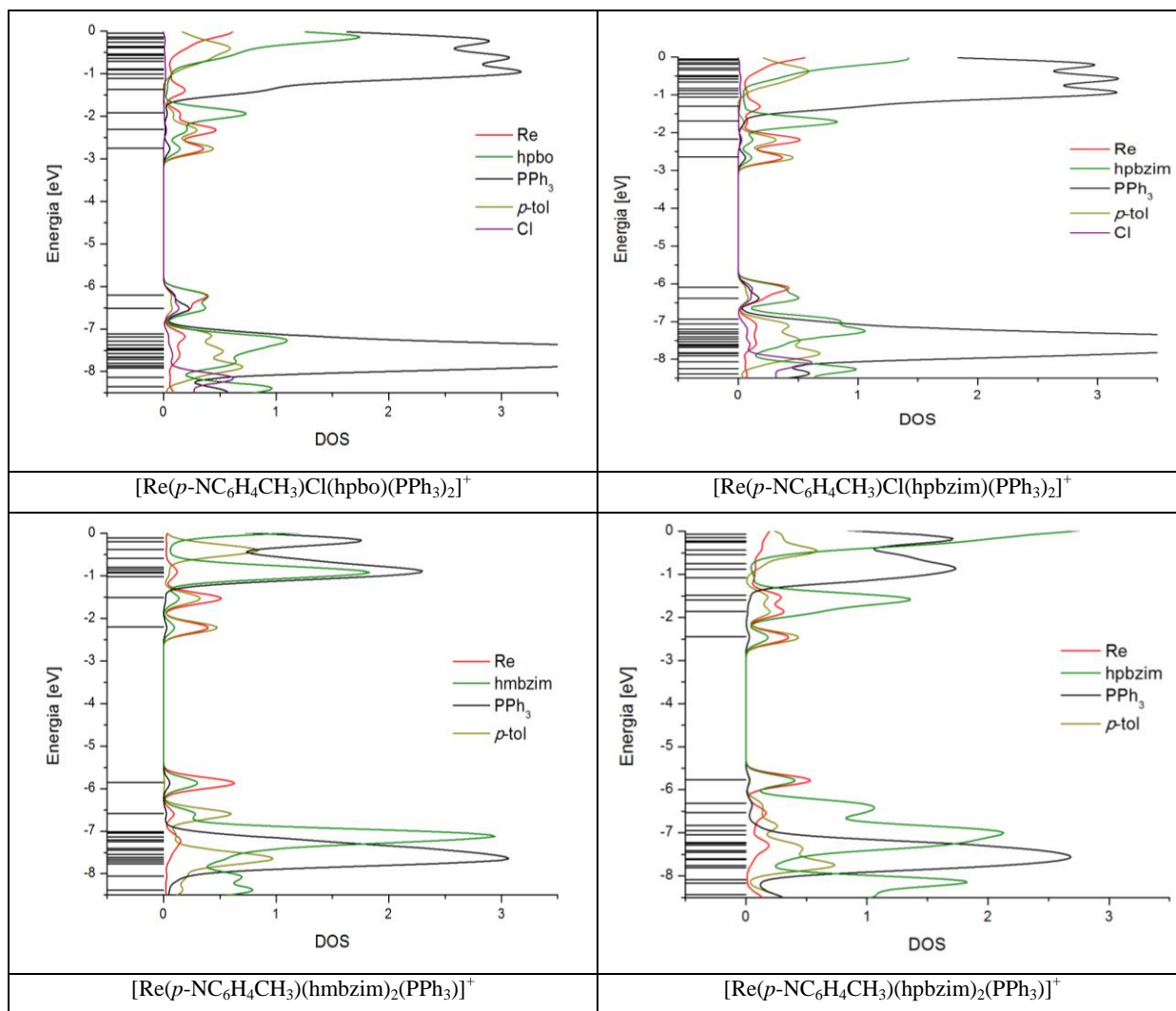
	<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]		<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]	
MO	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,90	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-0,60	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-0,89	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,84	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-1,04	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,74	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,04	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-1,01	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%
L+3	-1,15	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 80% / 20%	-0,96	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-1,09	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,06	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+2	-1,54	$\pi^*(\text{hmbt})$	-1,67	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hmpbta})$ 50% / 30% / 20%	-1,69	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 50% / 30% / 20%	-1,53	$\pi^*(\text{hpbzim})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 80% / 10% / 10%
L+1	-1,70	$\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})/\pi^*(\text{hmbt})$ 50% / 30% / 20%	-2,25	$\pi^*(\text{hmpbta})/\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}$ 75% / 15% / 10%	-2,13	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}/\pi^*(p\text{-tol})$ 55% / 30% / 15%	-1,94	$\text{d}/\pi^*(\text{quin-2-COO})/\pi^*(p\text{-tol})$ 40% / 30% / 30%
L	-2,36	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}$ 60% / 40%	-2,29	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hmpbta})$ 50% / 40% / 10%	-2,45	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbo})$ 50% / 40% / 10%	-2,33	$\pi^*(p\text{-tol})/\text{d}/\pi^*(\text{hpbzim})$ 50% / 40% / 10%
H	-5,81	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{hmbt})$ 65% / 25% / 10%	-5,84	$\text{d}/\pi(\text{hmpbta})/\pi(\text{Cl})$ 60% / 20% / 20%	-5,85	$\text{d}/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{hpbo})$ 60% / 30% / 10%	-5,76	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(\text{hpbzim})$ 60% / 25% / 15%
H-1	-6,84	$\pi(p\text{-tol})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 70% / 15% / 15%	-6,11	$\pi(\text{hmpbta})/\pi(p\text{-tol})/\text{d}$ 75% / 15% / 10%	-6,43	$\pi(\text{hpbo})/\pi(p\text{-tol})$ 75% / 25%	-6,29	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})$ 80% / 20%
H-2	-7,07	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmbt})/\pi(\text{Cl})$ 50% / 30% / 20%	-6,78	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{hmpbta})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 50% / 30% / 10% / 10%	-7,06	$\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{hpbo})/\text{d}$ 45% / 40% / 15%	-6,89	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})$ 65% / 35%
H-3	-7,30	$\pi(\text{hmbt})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 85% / 10% / 5%	-6,96	$\pi(\text{hmpbta})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(p\text{-tol})$ 75% / 15% / 10%	-7,15	$\pi(\text{hpbo})/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{Cl})$ 75% / 15% / 10%	-7,04	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{Cl})$ 75% / 15% / 10%
H-4	-7,38	$\pi(\text{hmbt})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 70% / 20% / 10%	-7,06	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,30	$\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}$ 90% / 10%	-7,11	$\pi(\text{hpbzim})/\pi(p\text{-tol})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 50% / 20% / 10% / 10%
H-5	-7,41	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 90% / 10%	-7,16	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 80% / 20%	-7,38	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hpbo})/\pi(\text{Cl})$ 70% / 15% / 15%	-7,27	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hpbzim})$ 75% / 25%

**Tabela S5.** Diagramy gęstości stanów (Density Of States – DOS) dla imidokompleksów renu(V).

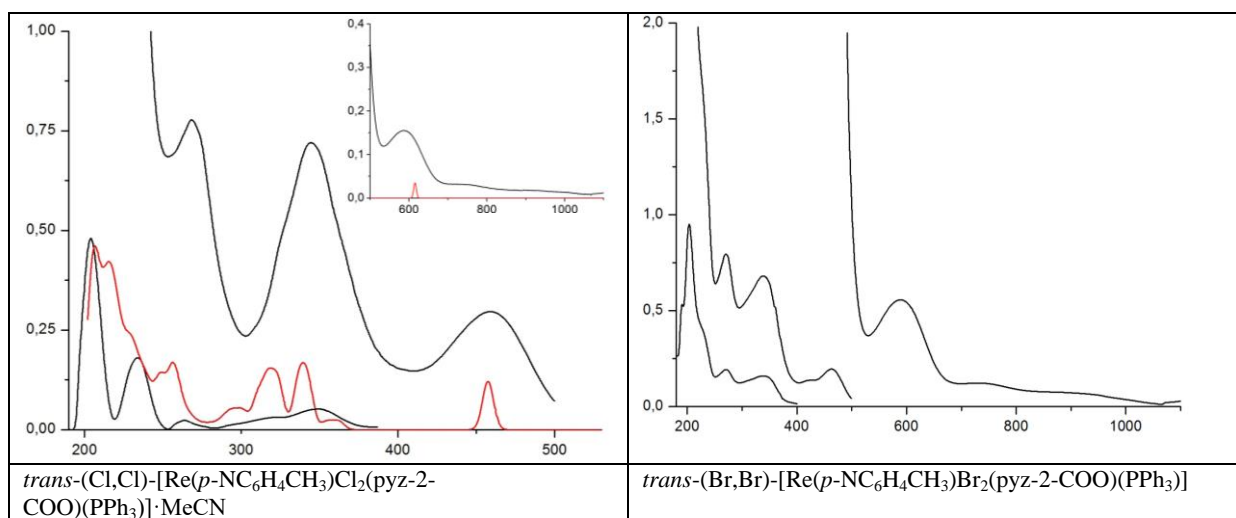




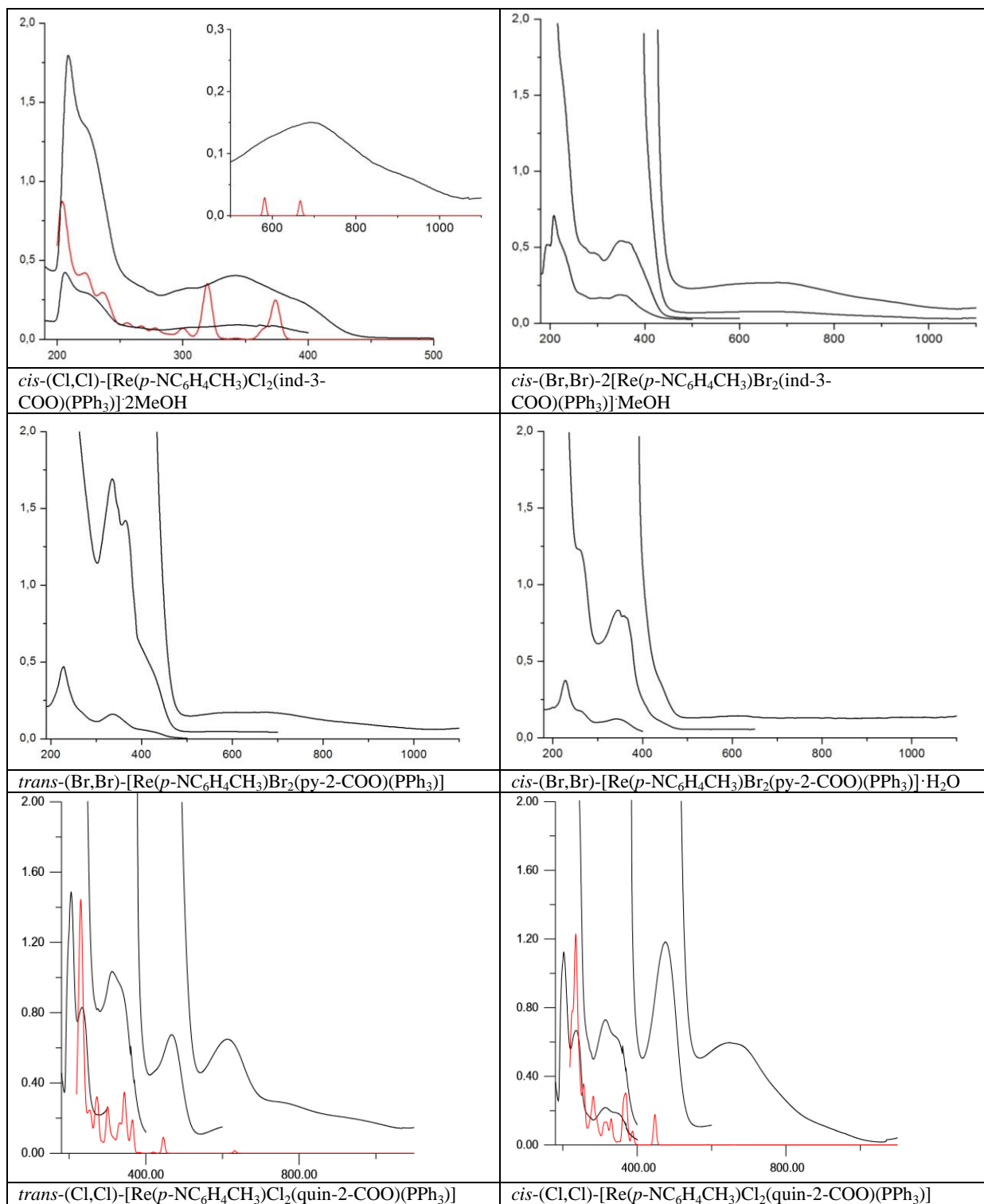


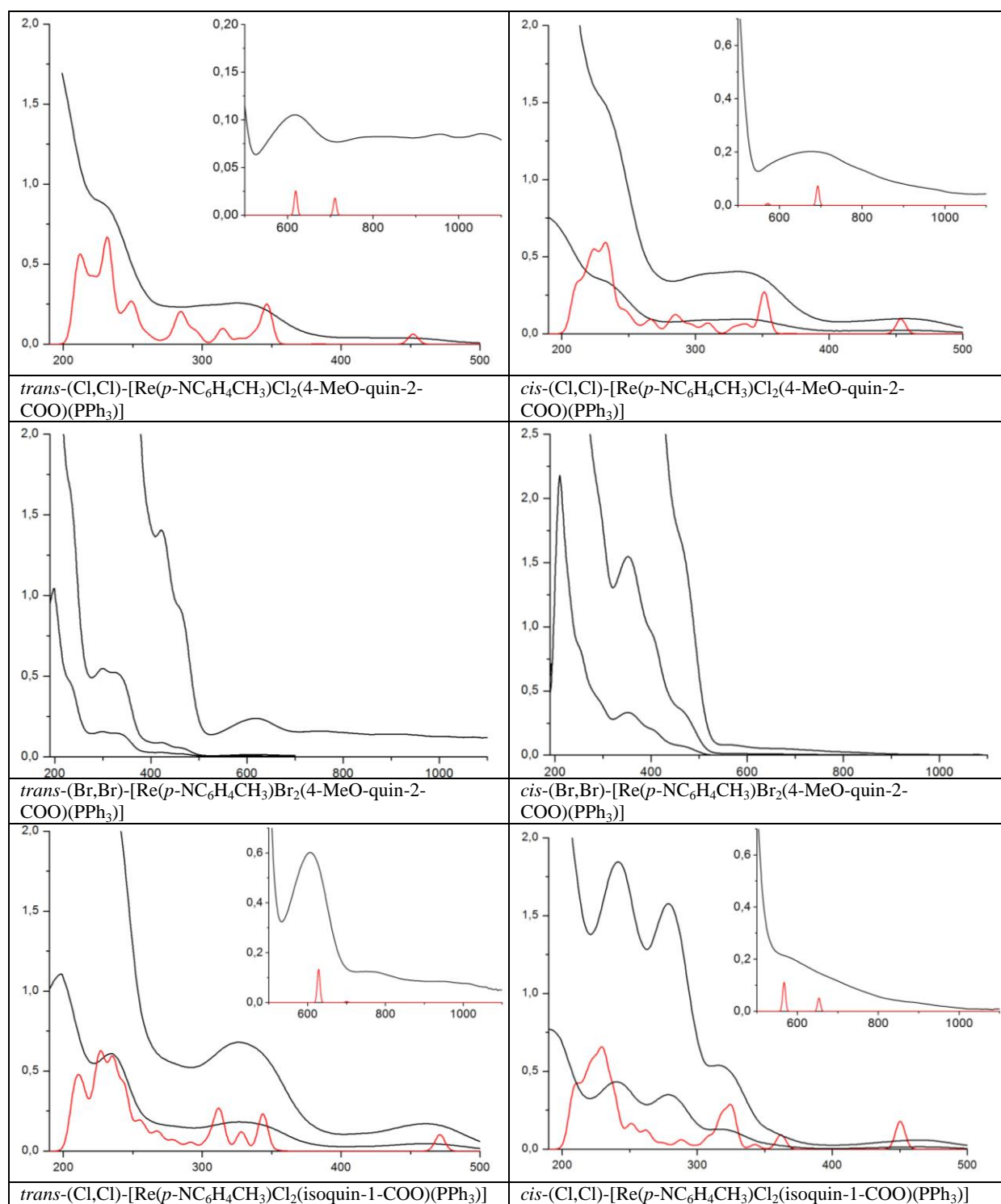


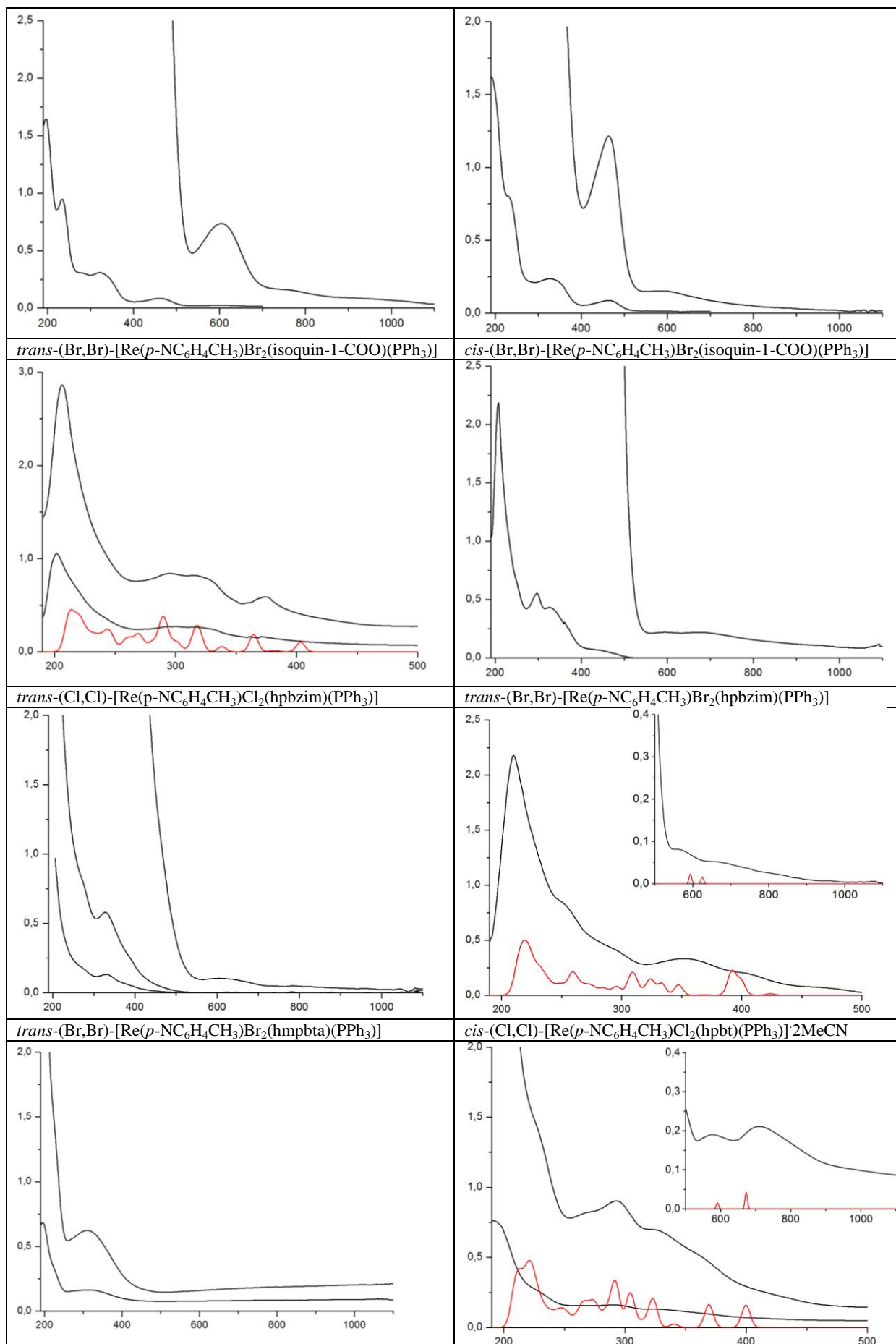
**Tabela S6.** Zmierzone (czarne) i obliczone (czerwone) elektronowe widma absorpcyjne dla związków  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

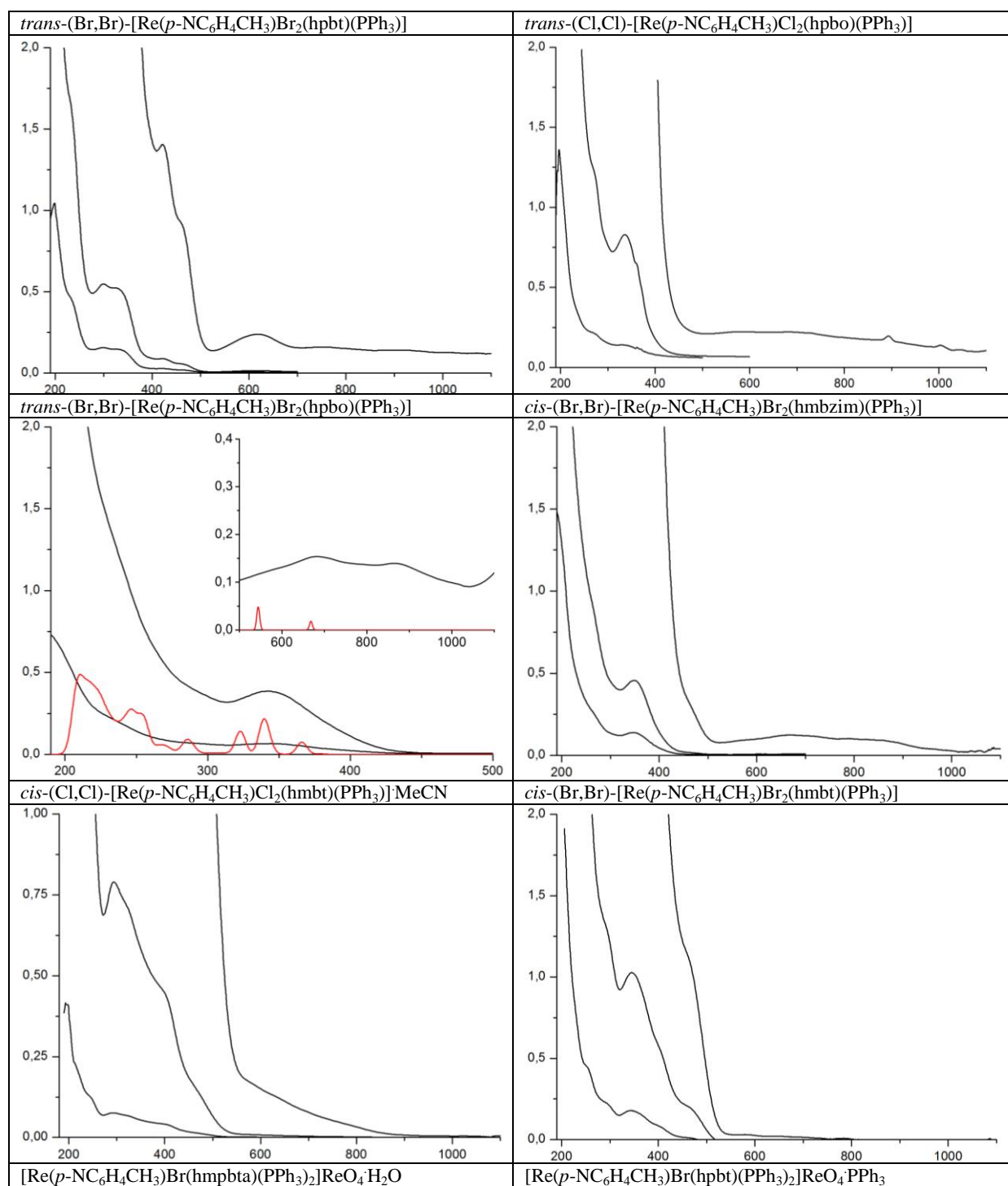


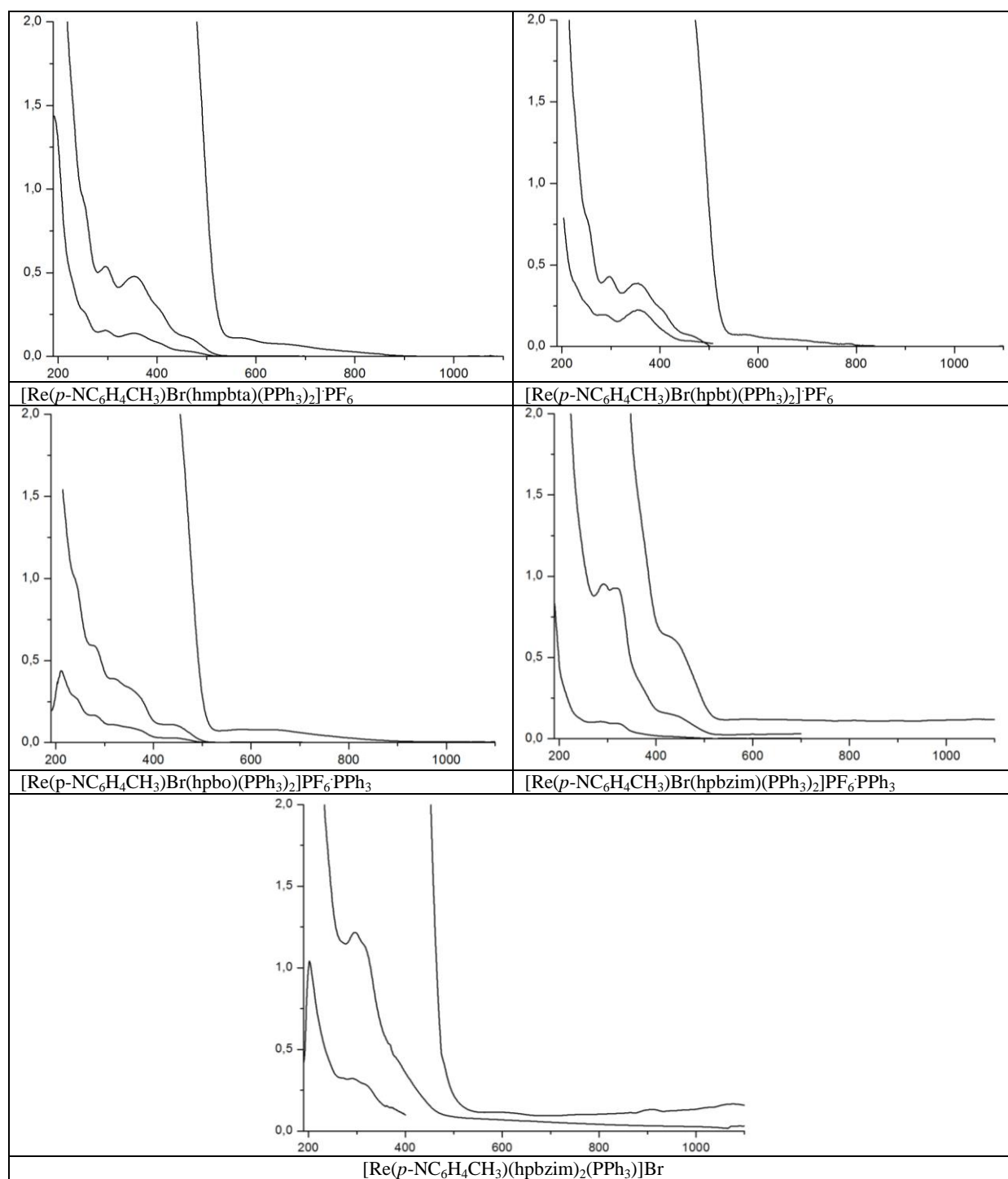




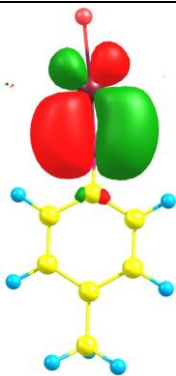

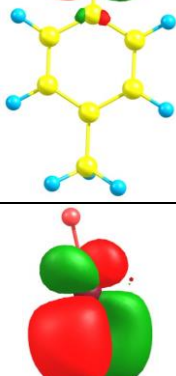
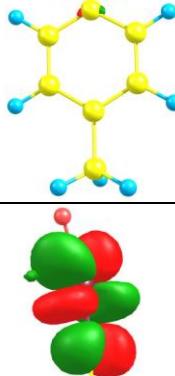
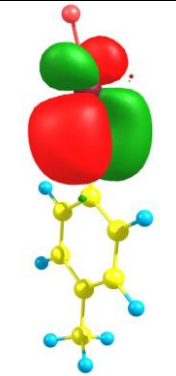
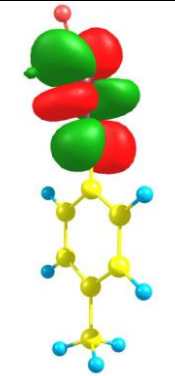
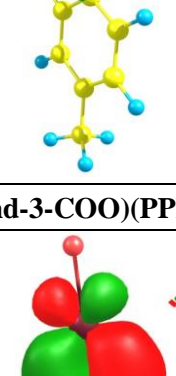
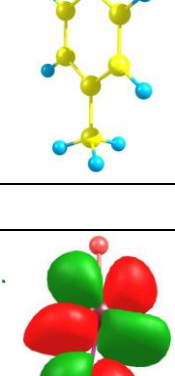
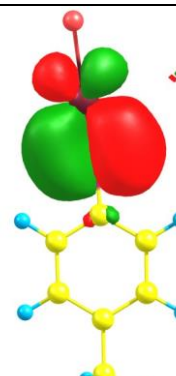

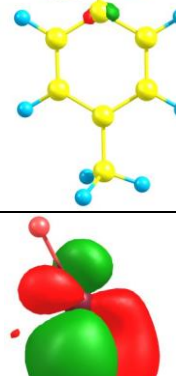
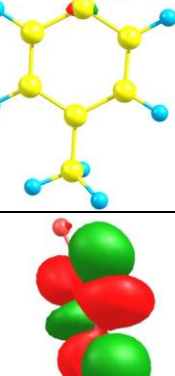
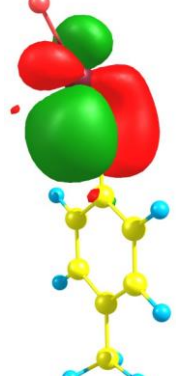
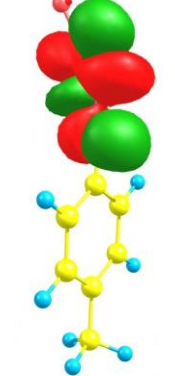

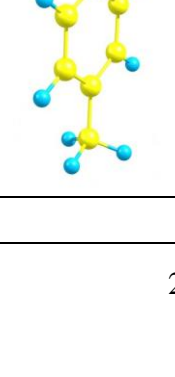






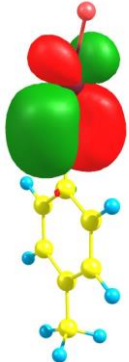
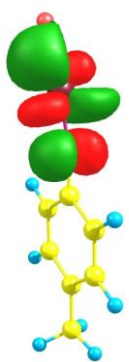
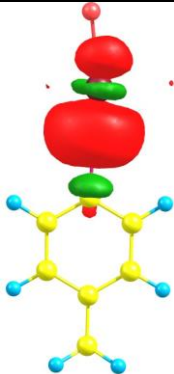
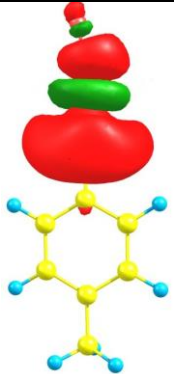
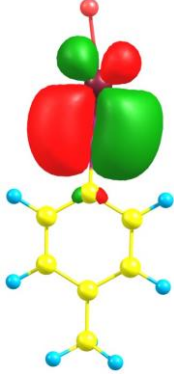
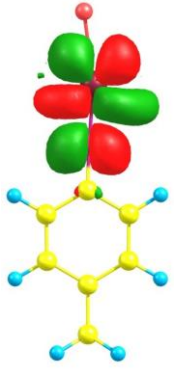

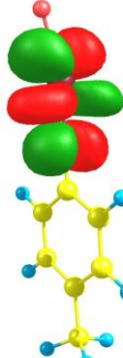

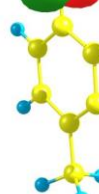


**Tabela S7.** Kształt i obsadzenie orbitali wiązań Re–N<sub>imido</sub> imidokompleksów renu(V) wyznaczonych metodą NBO (*Natural Bond Orbitals Analysis*).

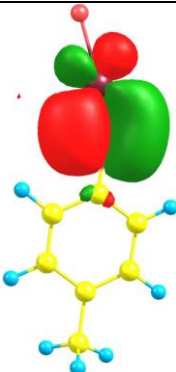
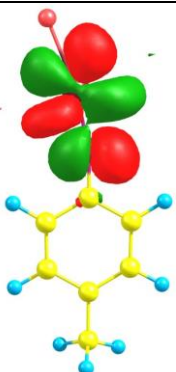
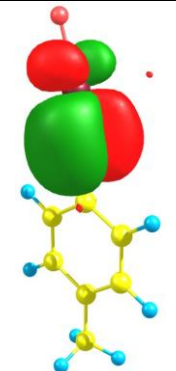
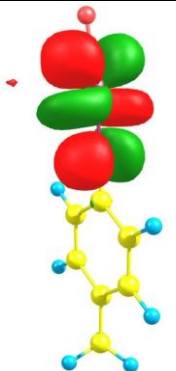
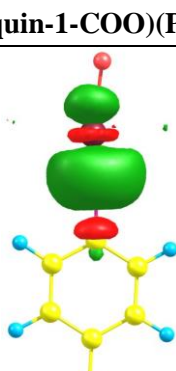
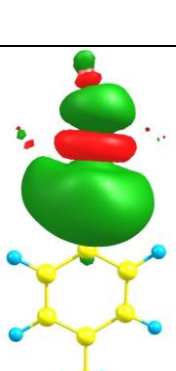

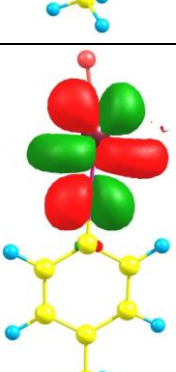




<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,961	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,608(\text{d})_{\text{Re}} [37,08\%] + 0,793(\text{p})_{\text{N}} [62,92\%]$		
0,198	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,793(\text{d})_{\text{Re}} [62,92\%] - 0,608(\text{p})_{\text{N}} [37,08\%]$		
1,924	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,657(\text{d})_{\text{Re}} [43,20\%] + 0,753(\text{p})_{\text{N}} [56,80\%]$		
0,241	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,753(\text{d})_{\text{Re}} [56,80\%] - 0,657(\text{p})_{\text{N}} [43,20\%]$		
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,953	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,623(\text{d})_{\text{Re}} [38,86\%] + 0,781(\text{p})_{\text{N}} [61,14\%]$		
0,177	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,781(\text{d})_{\text{Re}} [61,14\%] - 0,623(\text{p})_{\text{N}} [38,86\%]$		
1,925	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,634(\text{d})_{\text{Re}} [40,22\%] + 0,773(\text{p})_{\text{N}} [59,78\%]$		
0,268	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,773(\text{d})_{\text{Re}} [59,78\%] - 0,634(\text{p})_{\text{N}} [40,22\%]$		
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			

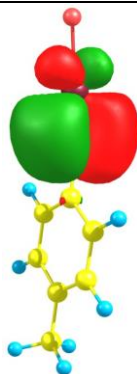
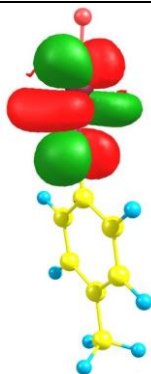
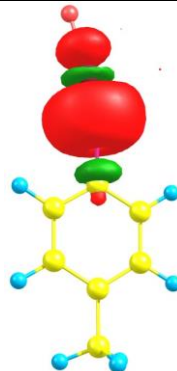
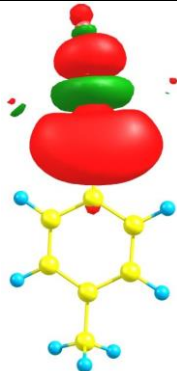
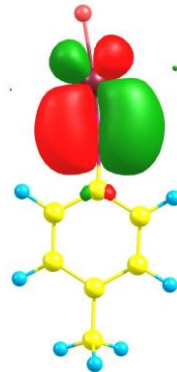
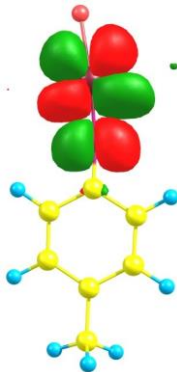

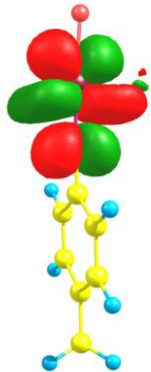
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,957	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,523(s^{0,49}d^{3,26})_{\text{Re}}$ [27,38%] + $0,852(sp^{0,69})_{\text{N}}$ [72,62%]		
0,198	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,852(s^{0,49}d^{3,26})_{\text{Re}}$ [72,62%] - $0,523(sp^{0,69})_{\text{N}}$ [27,38%]		
1,956	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,610(d)_{\text{Re}}$ [37,25%] + $0,792(p)_{\text{N}}$ [62,75%]		
0,198	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,792(d)_{\text{Re}}$ [62,75%] - $0,610(p)_{\text{N}}$ [37,25%]		
1,912	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,642(d)_{\text{Re}}$ [41,29%] + $0,766(p)_{\text{N}}$ [58,71%]		
0,271	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,766(d)_{\text{Re}}$ [58,71%] - $0,642(p)_{\text{N}}$ [41,29%]		
<b><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,958	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,604(d)_{\text{Re}}$ [36,53%] + $0,796(p)_{\text{N}}$ [63,47%]		
0,203	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,796(d)_{\text{Re}}$ [63,47%] - $0,604(p)_{\text{N}}$ [36,53%]		

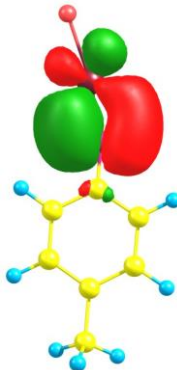
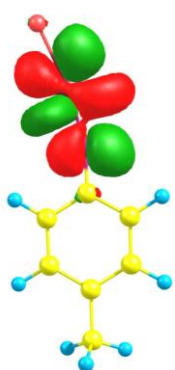
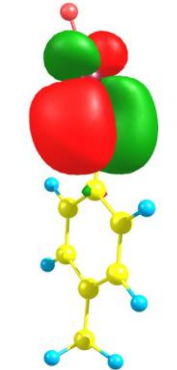
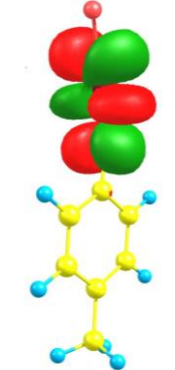
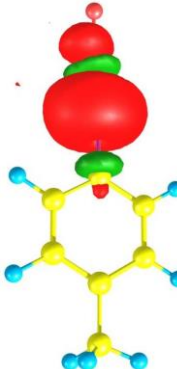
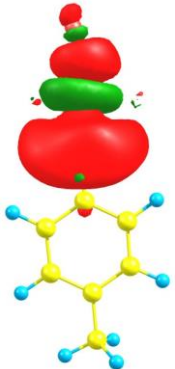
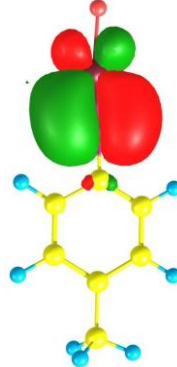
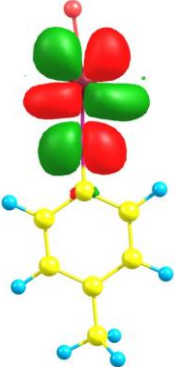


1,918	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,656(\text{d})_{\text{Re}} [43,12\%] + 0,752(\text{p})_{\text{N}} [56,88\%]$		
0,240	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,752(\text{d})_{\text{Re}} [56,88\%] - 0,656(\text{p})_{\text{N}} [43,12\%]$		
<b><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,957	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,523(\text{s}^{0,49}\text{d}^{3,27})_{\text{Re}} [27,41\%] + 0,852(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [72,59\%]$		
0,196	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,852(\text{s}^{0,49}\text{d}^{3,27})_{\text{Re}} [72,59\%] - 0,523(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [27,41\%]$		
1,956	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,608(\text{d})_{\text{Re}} [37,04\%] + 0,793(\text{p})_{\text{N}} [62,96\%]$		
0,200	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,793(\text{d})_{\text{Re}} [62,96\%] - 0,608(\text{p})_{\text{N}} [37,04\%]$		
1,910	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,641(\text{d})_{\text{Re}} [41,11\%] + 0,767(\text{p})_{\text{N}} [58,89\%]$		
0,268	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,767(\text{d})_{\text{Re}} [58,89\%] - 0,641(\text{p})_{\text{N}} [41,11\%]$		

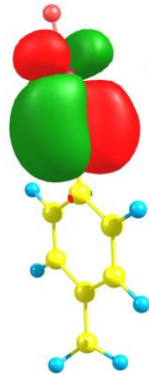
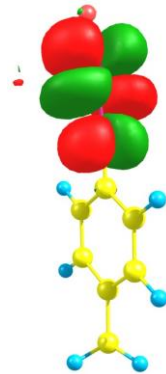
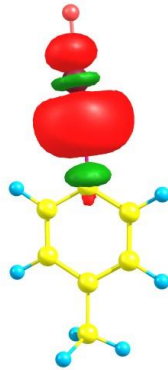
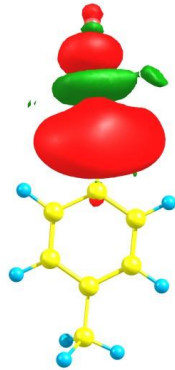
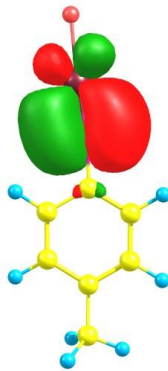
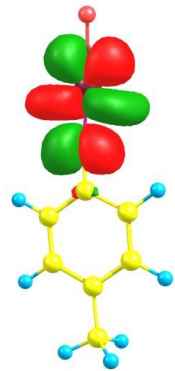
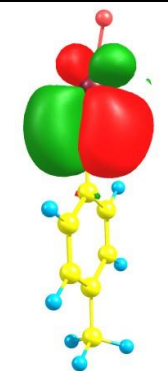
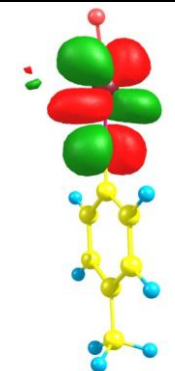


<b><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(4-MeO-quin-2-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,962	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,613(\text{d})_{\text{Re}} [37,67\%] + 0,789(\text{p})_{\text{N}} [62,33\%]$		
0,190	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,789(\text{d})_{\text{Re}} [62,33\%] - 0,613(\text{p})_{\text{N}} [37,67\%]$		
1,916	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,649(\text{d})_{\text{Re}} [42,23\%] + 0,760(\text{p})_{\text{N}} [57,77\%]$		
0,236	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,760(\text{d})_{\text{Re}} [57,77\%] - 0,649(\text{p})_{\text{N}} [42,23\%]$		
<b><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,946	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,517(\text{s}^{0,40}\text{d}^{2,25})_{\text{Re}} [26,80\%] + 0,855(\text{sp}^{0,7})_{\text{N}} [73,20\%]$		
0,172	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,855(\text{s}^{0,40}\text{d}^{2,25})_{\text{Re}} [73,20\%] - 0,517(\text{sp}^{0,7})_{\text{N}} [26,80\%]$		
1,952	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,618(\text{d})_{\text{Re}} [38,22\%] + 0,786(\text{p})_{\text{N}} [61,78\%]$		
0,190	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,786(\text{d})_{\text{Re}} [61,78\%] - 0,618(\text{p})_{\text{N}} [38,22\%]$		

1,903	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,628(\text{d})_{\text{Re}} [39,44\%] + 0,778(\text{p})_{\text{N}} [60,56\%]$		
0,266	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,778(\text{d})_{\text{Re}} [60,56\%] - 0,628(\text{p})_{\text{N}} [39,44\%]$		
<b><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(isoquin-1-COO)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,947	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,513(\text{s}^{0.36}\text{d}^{2.21})_{\text{Re}} [26,41\%] + 0,857(\text{sp}^{0.69})_{\text{N}} [73,59\%]$		
0,182	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,857(\text{s}^{0.36}\text{d}^{2.21})_{\text{Re}} [73,59\%] - 0,513(\text{sp}^{0.69})_{\text{N}} [26,41\%]$		
1,964	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,611(\text{d})_{\text{Re}} [37,44\%] + 0,790(\text{p})_{\text{N}} [62,56\%]$		
0,199	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,790(\text{d})_{\text{Re}} [62,56\%] - 0,611(\text{p})_{\text{N}} [37,44\%]$		
1,890	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,642(\text{d})_{\text{Re}} [41,30\%] + 0,766(\text{p})_{\text{N}} [58,70\%]$		
0,212	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,766(\text{d})_{\text{Re}} [58,70\%] - 0,642(\text{p})_{\text{N}} [41,30\%]$		

<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]					
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania				
1,961	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,620(\text{d})_{\text{Re}} [38,44\%] + 0,784(\text{p})_{\text{N}} [61,56\%]$				
0,192	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,784(\text{d})_{\text{Re}} [61,56\%] - 0,620(\text{p})_{\text{N}} [38,44\%]$				
1,916	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,643(\text{d})_{\text{Re}} [41,38\%] + 0,765(\text{p})_{\text{N}} [58,62\%]$				
0,270	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,765(\text{d})_{\text{Re}} [58,62\%] - 0,643(\text{p})_{\text{N}} [41,38\%]$				
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmpbta)(PPh <sub>3</sub> )]					
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania				
1,956	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,521(\text{s}^{0,50}\text{d}^{3,17})_{\text{Re}} [27,33\%] + 0,853(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [72,77\%]$				
0,192	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,853(\text{s}^{0,50}\text{d}^{3,17})_{\text{Re}} [72,77\%] - 0,521(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [27,33\%]$				
1,959	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,618(\text{d})_{\text{Re}} [38,30\%] + 0,785(\text{p})_{\text{N}} [61,70\%]$				
0,199	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,785(\text{d})_{\text{Re}} [61,70\%] - 0,618(\text{p})_{\text{N}} [38,30\%]$				

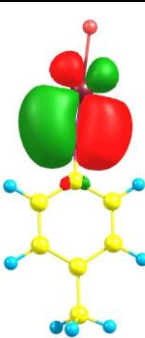

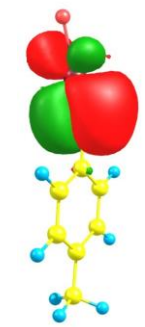
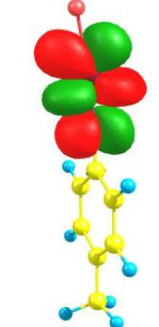
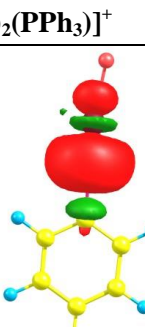


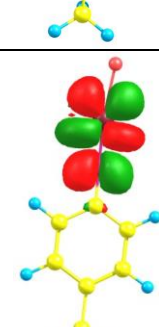

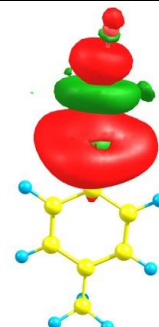
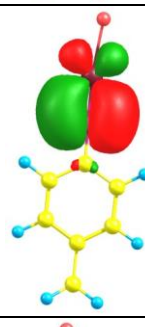

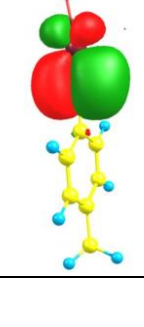
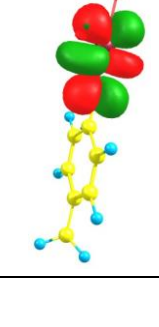


1,916	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,643(\text{d})_{\text{Re}} [41,40\%] + 0,765(\text{p})_{\text{N}} [58,60\%]$		
0,298	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,765(\text{d})_{\text{Re}} [58,60\%] - 0,643(\text{p})_{\text{N}} [41,40\%]$		
<b><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbt)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,963	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,622(\text{d})_{\text{Re}} [38,72\%] + 0,782(\text{p})_{\text{N}} [61,28\%]$		
0,172	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,782(\text{d})_{\text{Re}} [61,28\%] - 0,622(\text{p})_{\text{N}} [38,72\%]$		
1,914	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,640(\text{d})_{\text{Re}} [40,98\%] + 0,768(\text{p})_{\text{N}} [59,02\%]$		
0,293	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,768(\text{d})_{\text{Re}} [59,02\%] - 0,640(\text{p})_{\text{N}} [40,98\%]$		
<b><i>trans</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hpbo)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,949	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,611(\text{d})_{\text{Re}} [37,44\%] + 0,790(\text{p})_{\text{N}} [62,56\%]$		
0,194	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,790(\text{d})_{\text{Re}} [62,56\%] - 0,611(\text{p})_{\text{N}} [37,44\%]$		

1,903	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,641(\text{d})_{\text{Re}} [41,11\%] + 0,767(\text{p})_{\text{N}} [58,89\%]$		
0,261	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,767(\text{d})_{\text{Re}} [58,89\%] - 0,641(\text{p})_{\text{N}} [41,11\%]$		
<b><i>cis</i>-(Cl,Cl)-[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmbzim)(PPh<sub>3</sub>)]</b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,945	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,509(\text{s}^{0,44}\text{d}^{2,31})_{\text{Re}} [26,00\%] + 0,860(\text{sp}^{0,71})_{\text{N}} [74,00\%]$		
0,178	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,860(\text{s}^{0,44}\text{d}^{2,31})_{\text{Re}} [74,00\%] - 0,509(\text{sp}^{0,71})_{\text{N}} [26,00\%]$		
1,959	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,625(\text{d})_{\text{Re}} [39,06\%] + 0,780(\text{p})_{\text{N}} [60,94\%]$		
0,208	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,780(\text{d})_{\text{Re}} [60,94\%] - 0,625(\text{p})_{\text{N}} [39,06\%]$		
1,906	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,643(\text{d})_{\text{Re}} [41,46\%] + 0,765(\text{p})_{\text{N}} [58,54\%]$		
0,259	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,765(\text{d})_{\text{Re}} [58,54\%] - 0,643(\text{p})_{\text{N}} [41,46\%]$		



<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hmbt)(PPh <sub>3</sub> )]			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,958	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,517(s^{0,49}d^{3,05})_{\text{Re}}$ [26,82%] + 0,855(sp <sup>0,68</sup> ) <sub>N</sub> [73,18%]		
0,204	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,855(s^{0,49}d^{3,05})_{\text{Re}}$ [73,18%] - 0,517(sp <sup>0,68</sup> ) <sub>N</sub> [26,82%]		
1,959	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,615(d)_{\text{Re}}$ [37,90%] + 0,788(p) <sub>N</sub> [62,10%]		
0,216	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,788(d)_{\text{Re}}$ [62,10%] - 0,615(p) <sub>N</sub> [37,90%]		
1,914	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,641(d)_{\text{Re}}$ [41,09%] + 0,767(p) <sub>N</sub> [58,91%]		
0,263	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,767(d)_{\text{Re}}$ [58,91%] - 0,641(p) <sub>N</sub> [41,09%]		
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,959	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,626(d)_{\text{Re}}$ [39,18%] + 0,779(p) <sub>N</sub> [60,82%]		
0,163	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,779(d)_{\text{Re}}$ [60,82%] - 0,625(p) <sub>N</sub> [39,18%]		

1,913	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,651(\text{d})_{\text{Re}} [42,48\%] + 0,758(\text{p})_{\text{N}} [57,52\%]$		
0,302	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,758(\text{d})_{\text{Re}} [57,52\%] - 0,651(\text{p})_{\text{N}} [42,48\%]$		
<b><math>[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbo})(\text{PPh}_3)_2]^+</math></b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,960	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,625(\text{d})_{\text{Re}} [39,07\%] + 0,780(\text{p})_{\text{N}} [60,93\%]$		
0,167	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,780(\text{d})_{\text{Re}} [60,93\%] - 0,625(\text{p})_{\text{N}} [39,07\%]$		
1,914	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,651(\text{d})_{\text{Re}} [42,45\%] + 0,758(\text{p})_{\text{N}} [57,55\%]$		
0,296	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,758(\text{d})_{\text{Re}} [57,55\%] - 0,651(\text{p})_{\text{N}} [42,45\%]$		
<b><math>[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{hpbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+</math></b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,943	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,506(\text{s}^{0,40}\text{d}^{2,38})_{\text{Re}} [25,66\%] + 0,862(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [74,34\%]$		
0,192	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,862(\text{s}^{0,40}\text{d}^{2,38})_{\text{Re}} [74,34\%] - 0,506(\text{sp}^{0,69})_{\text{N}} [25,66\%]$		

1,948	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,620(\text{d})_{\text{Re}} [38,52\%] + 0,784(\text{p})_{\text{N}} [61,48\%]$		
0,154	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,784(\text{d})_{\text{Re}} [61,48\%] - 0,620(\text{p})_{\text{N}} [38,52\%]$		
1,911	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,648(\text{d})_{\text{Re}} [42,10\%] + 0,760(\text{p})_{\text{N}} [57,90\%]$		
0,292	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,760(\text{d})_{\text{Re}} [57,90\%] - 0,648(\text{p})_{\text{N}} [42,10\%]$		
<b>[Re(<i>p</i>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(hmbzim)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup></b>			
Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania		
1,961	$\sigma(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,519(\text{s}^{0,66}\text{d}^{3,85})_{\text{Re}} [27,03\%] + 0,854(\text{sp}^{0,73})_{\text{N}} [72,97\%]$		
0,203	$\sigma^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,854(\text{s}^{0,66}\text{d}^{3,85})_{\text{Re}} [72,97\%] - 0,519(\text{sp}^{0,73})_{\text{N}} [27,03\%]$		
1,956	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,621(\text{d})_{\text{Re}} [38,56\%] + 0,783(\text{p})_{\text{N}} [61,44\%]$		
0,245	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,783(\text{d})_{\text{Re}} [61,44\%] - 0,621(\text{p})_{\text{N}} [38,56\%]$		
1,907	$\pi(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,635(\text{d})_{\text{Re}} [40,41\%] + 0,772(\text{p})_{\text{N}} [59,59\%]$		
0,304	$\pi^*(\text{Re-N}_{\text{imido}}) = 0,772(\text{d})_{\text{Re}} [59,59\%] - 0,635(\text{p})_{\text{N}} [40,41\%]$		



**Tabela S8.** Charakterystyka orbitali donorowych i akceptorowych oraz energie stabilizacji  $\Delta E_{ij}$  dla imidowych związków kompleksowych renu(V).

Orbital donorowy	Obsadzenie	Orbital akceptorowy	$\Delta E_{ij}$ [kcal/mol]
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (pyz-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,26</sup> ) <sub>N</sub>	1.500	LP*(2)Re [(sp <sup>0,12</sup> d <sup>0,99</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	402,42 106,91
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (ind-3-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,38</sup> ) <sub>N</sub>	1.502	LP*(2)Re [(sp <sup>0,16</sup> d <sup>1,11</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(3)Re [(sp <sup>3,79</sup> d <sup>0,54</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	368,04 52,74 69,99
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,23</sup> ) <sub>N</sub>	1.512	LP*(2)Re [(sp <sup>0,12</sup> d <sup>0,96</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	424,03 1275,84
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (4-MeO-quin-2-COO)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,22</sup> ) <sub>N</sub>	1.510	LP*(2)Re [(sp <sup>0,11</sup> d <sup>0,96</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	380,39 94,83
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbzim)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,22</sup> ) <sub>N</sub>	1.509	LP*(2)Re [(sp <sup>0,14</sup> d <sup>1,01</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	391,03 88,86
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbt)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,41</sup> ) <sub>N</sub>	1.501	LP*(2)Re [(sp <sup>0,23</sup> d <sup>1,13</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(3)Re [(sp <sup>3,09</sup> d <sup>0,39</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	399,61 58,09 80,73
<i>trans</i> -(Cl,Cl)-[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (hpbo)(PPh <sub>3</sub> )]			
(sp <sup>1,23</sup> ) <sub>N</sub>	1.510	LP*(2)Re [(sp <sup>0,12</sup> d <sup>0,98</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	394,96 95,16
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbt)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
(sp <sup>1,22</sup> ) <sub>N</sub>	1.510	LP*(2)Re [(sp <sup>0,23</sup> d <sup>1,10</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(3)Re [(sp <sup>3,25</sup> d <sup>0,34</sup> ) <sub>Re</sub> ] LP*(4)Re [(p) <sub>Re</sub> ]	372,33 62,68 94,04
[Re( <i>p</i> -NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Cl(hpbo)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>			
(sp <sup>1,25</sup> ) <sub>N</sub>	1.504	LP*(2)Re [(sp <sup>0,23</sup> d <sup>1,13</sup> ) <sub>Re</sub> ]	539,04

**Tabela S9a.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	1	2	3	4	5
Wzór sumaryczny	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>35</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Pre	C <sub>68</sub> H <sub>57</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>
Numer CCDC	973294	973295	973296	973297	973298
Masa molowa [g/mol]	788,65	747,60	836,52	849,73	1612,35
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P-1	P-1	P-1	P2 <sub>1</sub> /c
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 10,4006(4) b = 10,5121(4) c = 16,4277(6) α = 86,211(3) β = 81,558(3) γ = 63,957(4)	a = 9,7169(5) b = 14,4692(9) c = 22,3218(12) α = 97,987(5) β = 90,759(5) γ = 105,589(5)	a = 10,3301(10) b = 11,3982(10) c = 13,2930(10) α = 92,707(6) β = 104,825(8) γ = 104,406(8)	a = 8,2043(4) b = 11,1956(5) c = 18,7854(8) α = 84,911(4) β = 84,904(4) γ = 85,397(4)	a = 11,0285(4) b = 20,8676(7) c = 28,0720(10)  β = 90,662(3)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1596,22(10)	2989,4(3)	1455,2(2)	1707,32(13)	6460,0(4)
Z	2	4	2	2	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,641	1,661	1,909	1,653	1,658
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	4,059	4,329	7,009	3,805	4,013
F(000)	776	1464	804	844	3176
Rozmiary monokryształu [mm]	0,141 x 0,073 x 0,047	0,091 x 0,076 x 0,016	0,153 x 0,102 x 0,085	0,836 x 0,502 x ,384	0,325x 0,093 x 0,052
Zakres kąta θ [°]	3,55 - 25,05	3,38 - 25,05	3,50 - 25,05	3,49 - 25,05	3,45 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 10 -12 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 26	-12 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 15	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22	-13 ≤ h ≤ 13 -21 ≤ k ≤ 24 -33 ≤ l ≤ 31
Liczba zmierzonych refleksów	11251	28030	9640	15987	32105
Liczba niezależnych refleksów	5657 (R <sub>int</sub> =0,0219)	10568 [R <sub>int</sub> =0,0712]	5134 [R <sub>int</sub> = 0,0396]	6031 [R <sub>int</sub> = 0,0525]	11339 [R <sub>nt</sub> = 0,0521]
Completeness to 2θ=25°	99,7%	99,7%	99,5%	99,7%	99,8%
Minimum i maksimum transmitancji	0,785 i 1,000	0,712 i 1,000	0,341 i 1,000	0,392 i 1,000	0,531 i 1,000
Dane/parametry uściślone	5657 / 0 / 381	10568 / 0 / 705	5134 / 0 / 353	6031 / 0 / 400	11339 / 0 / 784
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,953	0,988	1,073	1,017	1,016
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0222 wR2 = 0,0448	R1 = 0,0492 wR2 = 0,1057	R1 = 0,0545 wR2 = 0,1541	R1 = 0,0320 wR2 = 0,0688	R1 = 0,0380 wR2 = 0,0823
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0306 wR2 = 0,0459	R1 = 0,0785 wR2 = 0,1166	R1 = 0,0675 wR2 = 0,1590	R1 = 0,0389 wR2 = 0,0716	R1 = 0,0567 wR2 = 0,0893
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,679 i -0,655	2,038 i -1,144	3,346 i -2,388	0,986 i -1,031	1,337 i -1,181

**Tabela S9b.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	6	7	8	9	10
Wzór sumaryczny	C <sub>67</sub> H <sub>58</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>57</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre
Numer CCDC	973299	973300	899354	899355	936243
Masa molowa [g/mol]	1781,17	1790,19	787,66	835,53	746,61
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	Pna2 <sub>1</sub>	Cc	Cc
Wymiary komórki elementarnej [Å,°]	a = 11,1469(3) b = 21,1457(6) c = 28,1190(7)  β = 91,056(2)	a = 11,1434(3) b = 21,1471(6) c = 28,1174(6)  β = 91,062(2)	a = 22,0403(7) b = 9,7351(3) c = 14,5013(5)	a = 15,7245(12) b = 14,0954(11) c = 13,5539(10)  β = 98,885(7)	a = 15,5583(7) b = 14,0916(8) c = 13,5172(7)  β = 97,838(4)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	6626,8(3)	6624,8(3)	3111,46(17)	2968,1(4)	2935,8(3)
Z	4	4	4	4	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,785	1,795	1,681	1,870	1,689
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	6,163	6,165	4,164	6,871	4,407
F(000)	3448	3464	1552	1608	1464
Rozmiary monokryształu [mm]	0,115 x 0,079 x 0,019	0,259 x 0,053 x 0,026	0,174 x 0,109 x 0,062	0,249 x 0,133 x 0,019	0,337 x 0,161 x 0,092
Zakres kąta θ [°]	3,40 - 25,05	3,40 - 25,00	3,47 - 25,00	3,44 - 24,99	3,46 - 24,99
Zakres wskaźników Millera	-13 ≤ h ≤ 11 -25 ≤ k ≤ 25 -33 ≤ l ≤ 33	-13 ≤ h ≤ 13 -25 ≤ k ≤ 25 -33 ≤ l ≤ 33	-24 ≤ h ≤ 26 -9 ≤ k ≤ 11 -15 ≤ l ≤ 17	-18 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 15
Liczba zmierzonych refleksów	48598	39796	20909	6801	6955
Liczba niezależnych refleksów	11720 [R <sub>int</sub> = 0,1008]	11642 [R <sub>int</sub> = 0,0633]	5134 [R <sub>int</sub> = 0,0570]	4156 [R <sub>int</sub> = 0,0510]	4158 [R <sub>int</sub> = 0,0277]
Completeness to 2θ=25°	99,8%	99,8%	99,7%	99,7%	99,7%
Minimum i maksimum transmitancji	0,381 i 1,000	0,293 i 1,000	0,485 and 1,000	0,396 i 1,000	0,608 i 1,000
Dane/parametry uściślane	11720 / 0 / 779	11642 / 0 / 787	5134 / 1 / 381	4156 / 2 / 353	4158 / 2 / 353
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,998	1,030	1,084	1,021	1,164
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0575 wR2 = 0,1194	R1 = 0,0428 wR2 = 0,0830	R1 = 0,0411 wR2 = 0,1035	R1 = 0,0433 wR2 = 0,0930	R1 = 0,0288 wR2 = 0,0911
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0947 wR2 = 0,1330	R1 = 0,0640 wR2 = 0,0888	R1 = 0,0476 wR2 = 0,1074	R1 = 0,0499 wR2 = 0,0987	R1 = 0,0332 wR2 = 0,0955
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	1,874 i -1,200	1,320 i -1,568	1,449 i -1,347	1,411 i -1,290	0,519 i -0,423

**Tabela S9c.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	11	12	13	14	15
Wzór sumaryczny	C <sub>31</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pre	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PR	C <sub>37</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> PR	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre
Numer CCDC	89935	899357	789640	789641	789642
Masa molowa [g/mol]	746,61	853,54	796,66	837,72	885,58
Temperatura [K]	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P-1	P-1	P-1
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 9,7816(5) b = 14,8808(8) c = 21,8833(14)  β = 102,709(6)	a = 41,1920(3) b = 8,0922(3) c = 21,8048(14)  β = 120,786(9)	a = 9,8712(6) b = 10,7682(4) c = 15,4539(9) α = 84,902(4) β = 88,860(5) γ = 76,632(4)	a = 10,429(2) b = 11,271(2) c = 15,441(3) α = 110,19(3) β = 92,29(3) γ = 90,88(3)	a = 9,8014(3) b = 10,7659(3) c = 15,0861(4) α = 94,813(2) β = 93,156(2) γ = 94,391(2)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	3107,3(3)	6244,1(5)	1591,84(15)	1699,5(6)	1578,60(8)
Z	4	8	2	2	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,596	1,816	1,662	1,637	1,863
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	4,164	6,537	4,070	3,817	6,466
F(000)	1464	3296	784	828	856
Rozmiary monokryształu [mm]	0,113 x 0,048 x 0,022	0,211 x 0,053 x 0,018	0,226 x 0,091 x 0,048	0,424 x 0,142 x 0,084	0,148 x 0,038 x 0,015
Zakres kąta θ [°]	3,34 - 25,00	3,45 - 25,00	3,52 - 25,00	3,47 - 25,00	3,36 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-10 ≤ h ≤ 11 -17 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 24	-39 ≤ h ≤ 48 -9 ≤ k ≤ 9 -25 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -18 ≤ l ≤ 18	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -17 ≤ l ≤ 17
Liczba zmierzonych refleksów	10922	15231	30097	31506	28592
Liczba niezależnych refleksów	5463 [R <sub>int</sub> = 0,0429]	5488 [R <sub>int</sub> = 0,0288]	5604 [R <sub>int</sub> = 0,0361]	5984 [R <sub>int</sub> = 0,0342]	5543 [R <sub>int</sub> = 0,0419]
Completeness to 2θ=25°	99,7%	99,7%	99,7%	99,7%	99,7%
Minimum i maksimum transmitancji	0,655 i 1,000	0,530 i 1,000	0,424 i 1,000	0,690 i 1,000	0,393 i 1,000
Dane/parametry uściślane	5463 / 0 / 353	5488 / 0 / 365	5604 / 0 / 389	5984 / 0 / 417	5543 / 0 / 389
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,988	1,021	0,982	0,972	0,983
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0281 wR2 = 0,0549	R1 = 0,0298 wR2 = 0,0551	R1 = 0,0165 wR2 = 0,0388	R1 = 0,0172 wR2 = 0,0391	R1 = 0,0302 wR2 = 0,0483
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0443 wR2 = 0,0583	R1 = 0,0489 wR2 = 0,0591	R1 = 0,0198 wR2 = 0,0392	R1 = 0,0222 wR2 = 0,0396	R1 = 0,0302 wR2 = 0,0492
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,767 i -0,486	0,747 i -0,873	0,540 i -0,341	0,371 i -0,361	1,040 i -0,649

**Tabela S9d.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	16	17	18	19	20
Wzór sumaryczny	C <sub>37</sub> H <sub>31</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pre	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Pre	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pre	C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pre
Numer CCDC	789643	-----	-----	-----	-----
Masa molowa [g/mol]	926,64	826,69	997,72	826,69	947,65
Temperatura [K]	293(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c	P21/n	P21/c
Wymiary komórki elementarnej [Å,°]	a = 10,4611(3) b = 11,2204(3) c = 15,7669(4) α = 110,540(2) β = 93,126(2) γ = 90,061(2)	a = 9,8196(3) b = 22,2897(7) c = 14,8141(4)	a = 37,1104(5) b = 15,2308(6) c = 14,6871(12)	a = 9,9530(4) b = 20,4722(9) c = 17,3166(8)	a = 9,9416(4) b = 20,5902(9) c = 17,8865(12)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1730,05(8)	3241,88(17)	7956,0(7)	3404,5(3)	3520,0(3)
Z	2	4	8	4	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,779	1,694	1,666	1,613	1,788
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,905	4,002	5,145	3,811	5,810
F(000)	900	1632	3904	1632	1848
Rozmiary monokryształu [mm]	0,098 x 0,130 x 0,033	0,102 x 0,131 x 0,204	x x x	0,025 x 0,106 x 0,248	
Zakres kąta θ [°]	3,44 – 25,00	3,30 – 25,00	3,38 – 25,00	3,42 – 25,00	3,60 – 25,00
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-11 ≤ h ≤ 11 -26 ≤ k ≤ 26 -16 ≤ l ≤ 17	-43 ≤ h ≤ 44 -18 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 24 -17 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 11 -24 ≤ k ≤ 21 -21 ≤ l ≤ 17
Liczba zmierzonych refleksów	16831	19405	20402	19116	11373
Liczba niezależnych refleksów	6043 [R <sub>int</sub> = 0,0280]	5688 [R <sub>int</sub> = 0,0357]	6984 [R <sub>int</sub> = 0,0897]	5971 [R <sub>int</sub> = 0,0402]	5888 [R <sub>int</sub> = 0,0394]
Completeness to 2θ=25°	99,2	99,7%	99,7%	99,7%	94,9%
Minimum i maksimum transmitancji	0,366 i 1,000	0,402 i 1,000	0,238 i 1,000	0,638 i 1,000	0,628 i 1,000
Dane/parametry uściślane	6043 / 0 / 417	5688 / 0 / 408	6984 / 0 / 464	5971 / 0 / 408	5888 / 0 / 428
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,931	1,030	0,985	1,056	1,009
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0201 wR2 = 0,0396	R1 = 0,0243 wR2 = 0,0482	R1 = 0,0670 wR2 = 0,1657	R1 = 0,0327 wR2 = 0,0748	R1 = 0,0343 wR2 = 0,0688
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0275 wR2 = 0,0402	R1 = 0,0339 wR2 = 0,0506	R1 = 0,0941 wR2 = 0,1858	R1 = 0,0495 wR2 = 0,0820	R1 = 0,0568 wR2 = 0,0751
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,545 i -0,607	0,638 i -0,504	4,260 i -1,712	1,273 i -0,834	0,912 i -0,541

**Tabela S9e.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	21	22	23	24	25
Wzór sumaryczny	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>35</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>38</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OPR
Numer CCDC	-----	-----	-----	-----	791217
Masa molowa [g/mol]	796,66	885,58	796,66	885,58	833,73
Temperatura [K]	293,0(2)	298,0(1)	293,0(2)	298,0(1)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P1	P-1	Pbca
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 9,2754(4) b = 17,1246(6) c = 10,4910(4)  β = 110,856(5)	a = 9,3436(5) b = 17,1874(6) c = 10,5612(6)  β = 110,906(6)	a = 7,9061(4) b = 11,7360(6) c = 17,8939(10) α = 92,530(5) β = 91,168(5) γ = 105,156(5)	a = 8,0690(3) b = 11,7247(4) c = 17,6547(5) α = 91,703(3) β = 90,309(3) γ = 104,982(3)	a = 11,095(2) b = 17,170(3) c = 35,531(7)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	1557,17(10)	1584,38(14)	1600,10(15)	1612,60(9)	6769(2)
Z	2	2	2	2	8
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,699	1,856	1,654	1,824	1,636
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	4,160	6,442	4,049	6,329	3,831
F(000)	784	856	784	856	3296
Rozmiary monokryształu [mm]	0,007 x 0,126 x 0,154	0,069 x 0,089 x 0,147		0,029 x 0,048 x 0,290	0,032 x 0,060 x 0,112
Zakres kąta θ [°]	3,34 - 25,00	3,45 - 25,00	3,42 - 25,00	3,46 - 25,00	3,30 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-11 ≤ h ≤ 11 -20 ≤ k ≤ 20 -12 ≤ l ≤ 12	-10 ≤ h ≤ 11 -20 ≤ k ≤ 20 -9 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 21	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 13 -20 ≤ l ≤ 20	-13 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -42 ≤ l ≤ 38
Liczba zmierzonych refleksów	10907	7919	12799	14375	34541
Liczba niezależnych refleksów	5307 [R <sub>int</sub> = 0,0389]	5315 [R <sub>int</sub> = 0,0293]	5616 [R <sub>int</sub> = 0,1109]	5663 [R <sub>int</sub> = 0,0526]	5949 [R <sub>int</sub> = 0,0404]
Completeness to 2θ=25°	99,7%	99,7%	99,6%	99,8%	99,8%
Minimum i maksimum transmitancji	0,503 i 1,000	0,580 i 1,000	0,512 i 1,000	0,305 i 1,000	0,546 i 1,000
Dane/parametry uściślane	5307 / 1 / 389	5315 / 1 / 389	5616 / 0 / 389	5663 / 0 / 389	5949 / 0 / 416
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,993	1,114	1,062	0,992	1,066
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0300 wR2 = 0,0493	R1 = 0,0325 wR2 = 0,0728	R1 = 0,0507 wR2 = 0,0810	R1 = 0,0360 wR2 = 0,0720	R1 = 0,0285 wR2 = 0,0488
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0393 wR2 = 0,0513	R1 = 0,0384 wR2 = 0,0864	R1 = 0,0844 wR2 = 0,0867	R1 = 0,0467 wR2 = 0,0756	R1 = 0,0442 wR2 = 0,0515
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,643 i -0,599	1,094 i -0,564	1,712 i -1,399	1,797 i -1,080	0,581 i -1,255

**Tabela S9f.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	26	27	28	29	30
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_3\text{OPR}$	$\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{OPR}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4\text{OPRe}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OSPRe}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{OPSRe}$
Numer CCDC	791218	770328	1422185	1422179	1422180
Masa molowa [g/mol]	922,65	889,80	937,67	932,88	939,69
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	$\text{P2}_1/\text{n}$	P-1	$\text{P2}_1/\text{n}$	P-1	$\text{P2}_1/\text{n}$
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 10,096(2) b = 15,682(3) c = 21,653(4)  $\beta = 96,71(3)$	a = 10,610(2) b = 12,830(3) c = 14,498(3) $\alpha = 92,07(3)$ $\beta = 104,89(3)$ $\gamma = 103,04(3)$	a = 10,1990(4) b = 22,6461(8) c = 14,8400(6)  $\beta = 90,964(3)$	a = 10,4203(4) b = 11,1922(4) c = 17,5181(6) $\alpha = 80,298(3)$ $\beta = 86,888(3)$ $\gamma = 74,343(3)$	a = 10,0403(4) b = 22,9911(8) c = 14,5963(5)  $\beta = 91,736(3)$
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	3404,6(12)	1848,8(6)	3427,1(2)	1939,04(12)	3367,8(2)
Z	4	2	4	2	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,800	1,598	1,817	1,598	1,853
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,999	3,513	5,962	3,405	6,125
F(000)	1792	884	1824	928	1824
Rozmiary monokryształu [mm]	0,031 x 0,136 x 0,260	0,102 x 0,118 x 0,08	0,064 x 0,069 x 0,094	0,035 x 0,079 x 0,083	0,037 x 0,049 x 0,118
Zakres kąta $\theta$ [°]	3,50 – 25,00	3,39 – 25,00	3,36 – 25,00	3,54 – 25,00	3,31 – 25,00
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 12 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 10 -26 ≤ k ≤ 26 -17 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -20 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -27 ≤ k ≤ 26 -16 ≤ l ≤ 17
Liczba zmierzonych refleksów	31635	34860	19225	14656	17314
Liczba niezależnych refleksów	5965 [R <sub>int</sub> = 0,0492]	6510 [R <sub>int</sub> = 0,0255]	6030 [R <sub>int</sub> = 0,0450]	6821 [R <sub>int</sub> = 0,0621]	5914 [R <sub>int</sub> = 0,0372]
Completeness to 2 $\theta$ =25°	99,7%	99,8%	99,8%	99,7%	99,7
Minimum i maksimum transmitancji	0,126 i 1,000	0,853 i 1,000	0,277 i 1,000	0,789 i 1,000	0,466 i 1,000
Dane/parametry uściślane	5965 / 0 / 416	6510 / 0 / 454	6030 / 0 / 426	6821 / 0 / 472	5914 / 0 / 416
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	1,037	1,011	1,065	0,954	1,029
R <sub>obs</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0314 wR2 = 0,0583	R1 = 0,0180 wR2 = 0,0426	R1 = 0,0321 wR2 = 0,0726	R1 = 0,0438 wR2 = 0,0837	R1 = 0,0270 wR2 = 0,0490
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0526 wR2 = 0,0630	R1 = 0,0224 wR2 = 0,0432	R1 = 0,0433 wR2 = 0,0726	R1 = 0,0645 wR2 = 0,0884	R1 = 0,0398 wR2 = 0,0518
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	0,872 i -0,718	0,735 i -0,331	1,236 i -0,773	1,799 and -0,996	0,709 and -0,440

**Tabela S9g.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>(N-O)(PPh<sub>3</sub>)].

	31	32	33	34	35	36
Wzór sumaryczny	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pre	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OPRe	C <sub>33</sub> H <sub>29</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OPRe	C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OSPre	C <sub>33</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OSPre
Numer CCDC	1422176	1422182	829581	829582	-----	-----
Masa molowa [g/mol]	834,71	923,63	891,03	860,58	829,76	877,62
Temperatura [K]	298,0(1)	293,0(2)	298,0(1)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1
Wymiary komórki el. [Å, °]	a = 9,9154(10) b = 22,4996(3) c = 14,6664(2)  β = 92,8070(10)	a = 10,0301(3) b = 22,6557(7) c = 14,7487(3)  β = 92,009(2)	a = 14,930(3) b = 11,363(2) c = 21,124(4)  β = 100,03(3)	a = 24,8760(10) b = 10,8485(3) c = 26,4221(10)  β = 113,239(5)	a = 18,3784(9) b = 10,0388(3) c = 20,1940(9)  β = 114,571(6)	a = 10,0054(8) b = 10,2110(6) c = 17,1701(8) α = 95,741(4) β = 101,373(5) γ = 91,207(5) 1709,62(19)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	3268,04(7)	3349,42(16)	3529,0(12)	6551,9(4)	3388,3(2)	1709,62(19)
Z	4	4	4	8	4	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,697	1,832	1,677	1,745	1,627	1,705
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	3,969	6,099	3,899	6,227	3,885	6,026
F(000)	1648	1792	1752	3328	1640	848
Rozmiary monokryształu [mm]	0,060 x 0,120 x 0,380	0,104 x 0,089 x 0,057	0,057 x 0,074 x 0,186	0,022 x 0,062 x 0,101	0,067 x 0,089 x 0,108	0,056 x 0,063 x 0,078
Zakres kąta θ [°]	2,59 - 25,68	3,38 - 25,00	3,44 - 25,00	3,37 - 25,00	3,40 - 25,00	3,42 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-12 ≤ h ≤ 9 -27 ≤ k ≤ 27 -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 11 -26 ≤ k ≤ 23 -17 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 25	-29 ≤ h ≤ 29 -12 ≤ k ≤ 12 -31 ≤ l ≤ 31	-21 ≤ h ≤ 21 -11 ≤ k ≤ 11 -20 ≤ l ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 20
Liczba zmierzonych refleksów	14764	17713	19663	37646	18266	14059
Liczba niezależnych refleksów	6152 [R <sub>int</sub> = 0,0298]	5877 [R <sub>int</sub> = 0,0377]	6070 [R <sub>int</sub> = 0,0793]	11509 [R <sub>int</sub> = 0,0591]	5943 [R <sub>int</sub> = 0,0452]	5997 [R <sub>int</sub> = 0,1056]
Completeness to 2θ=25°	99,3%	99,7	97,7%	99,7%	99,7%	99,7%
Min. i maks. transmitancji	0,690 i 1,000	0,403 i 1,000	0,637 i 1,000	0,446 i 1,000	0,309 i 1,000	0,241 i 1,000
Dane/parametry uściślane	6152 / 0 / 416	5877 / 0 / 416	6070 / 0 / 407	11509 / 0 / 741	5943 / 0 / 399	5997 / 0 / 380
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,920	1,029	1,085	1,054	1,097	0,996
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0199 wR2 = 0,0402	R1 = 0,0290 wR2 = 0,0640	R1 = 0,0858 wR2 = 0,1948	R1 = 0,0701 wR2 = 0,1995	R1 = 0,0326 wR2 = 0,0733	R1 = 0,0558 wR2 = 0,1295
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0274 wR2 = 0,0409	R1 = 0,0424 wR2 = 0,0673	R1 = 0,1454 wR2 = 0,2239	R1 = 0,1110 wR2 = 0,2185	R1 = 0,0462 wR2 = 0,0856	R1 = 0,0797 wR2 = 0,1423
Pozostałość i min. gęstości el. [e Å <sup>-3</sup> ]	0,875 i -0,749	0,742 i -0,978	2,678 i -1,554	2,567 i -2,676	1,536 i -0,615	2,036 i -1,965



**Tabela S10.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

	37	38	38	40
Wzór sumaryczny	$\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{ClN}_4\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{47}\text{BrN}_4\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{ClN}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{SRe}_2$	$\text{C}_{74}\text{H}_{60}\text{BrN}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{SRe}_2$
Numer CCDC	1422178	1422177	1422183	1422181
Masa molowa [g/mol]	1325,77	1370,23	1327,79	1634,52
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	$\text{P2}_1/\text{n}$	P-1
Wymiary komórki elementarnej [Å, °]	a = 12,7914(4) b = 20,8720(5) c = 20,5162(5)  $\beta = 107,811(3)$	a = 12,8922(5) b = 20,9641(6) c = 20,6190(7)  $\beta = 106,991(4)$	a = 12,7001(3) b = 21,0563(4) c = 19,9772(5)  $\beta = 107,282(3)$	a = 11,6599(3) b = 17,4480(4) c = 18,3654(5) $\alpha = 99,887(2)$ $\beta = 107,017(2)$ $\gamma = 108,687(2)$
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	5214,9(2)	5329,5(3)	5101,1(2)	3235,74(14)
Z	4	4	4	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,689	1,730	1,729	1,678
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	4,803	5,399	4,948	4,515
F(000)	2592	2664	2592	1608
Rozmiary monokryształu [mm]	0,071 x 0,080 x 0,116	0,092 x 0,138 x 0,168	0,028 x 0,082 x 0,177	0,114 x 0,116 x 0,161
Zakres kąta $\theta$ [°]	3,35 - 25,00	3,35 - 25,00	3,29 - 25,00	3,44 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-15 ≤ h ≤ 15 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 15 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 22	-15 ≤ h ≤ 15 -24 ≤ k ≤ 25 -23 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 13 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21
Liczba zmierzonych refleksów	35301	26577	27174	28741
Liczba niezależnych refleksów	9165 [R <sub>int</sub> = 0,0374]	9371 [R <sub>int</sub> = 0,0347]	8960 [R <sub>int</sub> = 0,0323]	11365 [R <sub>int</sub> = 0,0439]
Completeness to 2 $\theta$ =25°	99,8	99,7	99,8	99,8
Minimum i maksimum transmitancji	0,362 i 1,000	0,644 i 1,000	0,454 i 1,000	0,370 i 1,000
Dane/parametry uściślone	9165 / 0 / 633	9371 / 0 / 633	8960 / 0 / 623	11365 / 0 / 794
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	1,062	1,042	1,032	1,011
R <sub>obs</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0,0513 wR2 = 0,1408	R1 = 0,0439 wR2 = 0,0992	R1 = 0,0375 wR2 = 0,0843	R1 = 0,0337 wR2 = 0,0699
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0645 wR2 = 0,1486	R1 = 0,0620 wR2 = 0,1052	R1 = 0,0507 wR2 = 0,0887	R1 = 0,0467 wR2 = 0,0749
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	3,772 i -1,957	2,608 i -2,749	1,659 i -1,544	1,823 i -1,624

**Tabela S11.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X(N-O)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>.

	43	44	45	46	47	48
Wzór sumaryczny	C <sub>56</sub> H <sub>45</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>3</sub> ReS	C <sub>56</sub> H <sub>45</sub> BrF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OP <sub>3</sub> ReS	C <sub>74</sub> H <sub>60</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Re	C <sub>74</sub> H <sub>60</sub> BrF <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Re	C <sub>74</sub> H <sub>61</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> Re	C <sub>74</sub> H <sub>61</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>3</sub> Re
Numer CCDC	1422188	1422187	1422186	1422184	-----	-----
Masa molowa [g/mol]	1222,56	1267,02	1468,77	1513,23	1467,79	1561,19
Temperatura [K]	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)	293,0(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Układ krystalograficzny	jednoskośny	jednoskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-1	P-1	P-1
Wymiary komórki el. [Å, °]	a = 12,2050(4) b = 11,5341(5) c = 36,2386(12)	a = 12,1934(5) b = 11,6623(3) c = 36,0446(12)	a = 11,7939(7) b = 17,2730(7) c = 18,3327(11) α = 99,156(4)	a = 11,8734(3) b = 17,2825(5) c = 18,3204(5) α = 99,237(2)	a = 11,7006(4) b = 17,3771(5) c = 18,3517(5) α = 98,845(2)	a = 11,7904(3) b = 17,3640(6) c = 18,3677(7) α = 99,025(3)
	β = 91,344(3)	β = 91,283(4)	β = 107,652(5) γ = 108,436(4)	β = 107,373(2) γ = 108,801(2)	β = 108,221(3) γ = 107,706(3)	β = 107,898(3) γ = 108,209(3)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	5100,1(3)	5124,4(3)	3239,1(3)	3256,39(15)	3246,13(17)	3263,48(19)
Z	4	4	2	2	2	2
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,592	1,642	1,506	1,543	1,502	1,589
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	2,635	3,350	2,082	2,644	2,077	3,225
F(000)	2440	2512	1480	1516	1480	1556
Rozmiary monokryształu [mm]	0,159 x 0,064 x 0,038	0,388 x 0,078 x 0,052	0,068 x 0,085 x 0,122	0,099 x 0,112 x 0,209		
Zakres kąta θ [°]	3,28 - 25,00	3,49 - 25,00	3,36 - 25,00	3,35 - 25,00	3,39 - 25,00	3,42 - 25,00
Zakres wskaźników Millera	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -43 ≤ l ≤ 43	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 12 -42 ≤ l ≤ 36	-14 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 14 -19 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 13 -18 ≤ k ≤ 20 -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 11 -20 ≤ k ≤ 20 -19 ≤ l ≤ 21
Liczba zmierzonych refleksów	33240	33339	31414	30772	25489	27304
Liczba niezależnych refleksów	8965 [R <sub>int</sub> = 0,0963]	8996 [R <sub>int</sub> = 0,0558]	11368 [R <sub>int</sub> = 0,0889]	11445 [R <sub>int</sub> = 0,0647]	11383 [R <sub>int</sub> = 0,0677]	11230 [R <sub>int</sub> = 0,0483]
Completeness to 2θ=25°	99,8	99,7	99,8	99,8	99,5%	97,8%
Min. i mak. transmitancji	0,420 i 1,000	0,562 i 1,000	0,817 i 1,000	0,619 i 1,000	0,772 i 1,000	0,502 i 1,000
Dane/parametry uściślone	8965 / 0 / 641	8996 / 0 / 641	11368 / 0 / 812	11445 / 0 / 812	11383 / 0 / 812	11230 / 0 / 812
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	1,072	1,168	0,961	1,062	0,946	1,096
R <sub>obs</sub> [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0789 wR2 = 0,1525	R1 = 0,0525 wR2 = 0,0850	R1 = 0,0626 wR2 = 0,1306	R1 = 0,0473 wR2 = 0,0991	R1 = 0,0495 wR2 = 0,0975	R1 = 0,0477 wR2 = 0,1256
R <sub>all</sub>	R1 = 0,1062 wR2 = 0,1617	R1 = 0,0657 wR2 = 0,0882	R1 = 0,1013 wR2 = 0,1443	R1 = 0,0661 wR2 = 0,1076	R1 = 0,0817 wR2 = 0,1068	R1 = 0,0639 wR2 = 0,1505
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	3,571 i -2,327	1,193 i -2,387	2,336 i -0,981	1,796 i -0,798	1,713 i -1,139	1,546 i -2,461

**Tabela S12.** Dane krystalograficzne dla związków renu typu [Re(*p*-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)(N-O)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Y (Y = ReO<sub>4</sub>, Cl, Br).

	49	50	51
Wzór sumaryczny	C <sub>43</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Pre <sub>2</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>40</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> PClRe	C <sub>51</sub> H <sub>40</sub> BrN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Pre
Numer CCDC	829583	791219	791220
Masa molowa [g/mol]	1136,15	1007,50	1051,96
Temperatura [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Długość fali [Å]	0,71073	0.71073	0.71073
Układ krystalograficzny	trójskośny	rombowy	rombowy
Grupa przestrzenna	P-1	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>
Wymiary komórki elementarnej [Å,°]	a = 11,9575(4) b = 12,4616(6) c = 15,0615(5) α = 105,450(3) β = 104,453(3) γ = 96,177(3)	a = 21,254(4) b = 10,124(2) c = 20,177(4)	a = 21,220(4) b = 10,136(2) c = 20,196(4)
Objętość [Å <sup>3</sup> ]	2057,99(14)	4341,3(15)	4344,0(15)
Z	2	4	4
Gęstość (obliczona) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1,833	1,541	1,608
Współczynnik absorpcji [mm <sup>-1</sup> ]	5,971	2,945	3,802
F(000)	1098	2016	2088
Rozmiary monokryształu [mm]	0,042 x 0,057 x 0,111	0.072 x 0.218 x 0.520	0,157 x 0,288 x 0,588
Zakres kąta θ [°]	3,45 - 25,00	3,51 – 25,00	3,43 – 25,00
Zakres wskaźników Millera	-14 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 14 -17 ≤ l ≤ 15	-25 ≤ h ≤ 22 -12 ≤ k ≤ 11 -23 ≤ l ≤ 18	-25 ≤ h ≤ 25 -12 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 23
Liczba zmierzonych refleksów	13515	19985	20767
Liczba niezależnych refleksów	7234 [R <sub>int</sub> = 0,0520]	6794 [R <sub>int</sub> = 0,0528]	7572 [R <sub>int</sub> = 0,0403]
Completeness to 2θ=25°	99,7	99,7%	99,6%
Minimum i maksimum transmitancji	0,375 i 1,000	0,316 i 1,000	0,426 i 1,000
Dane/parametry uściślane	7234 / 0 / 524	6794 / 0 / 551	7572 / 0 / 551
Dopasowanie oparte na F <sup>2</sup>	0,762	1,021	1,015
R <sub>obs</sub> [I>2σ(I)]	R1 = 0,0404 wR2 = 0,1008	R1 = 0,0376 wR2 = 0,0961	R1 = 0,0405 wR2 = 0,1212
R <sub>all</sub>	R1 = 0,0580 wR2 = 0,1108	R1 = 0,0482 wR2 = 0,1000	R1 = 0,0475 wR2 = 0,1237
Pozostałość i minimum gęstości elektronowej [e Å <sup>-3</sup> ]	1,048 i -2,065	1,494 i -1,060	0,923 i -2,292

**Tabela S13a.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	<b>1</b>		<b>2</b>	<b>3</b>
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>				
Re(1)-N(2)	1,702(2)	1,709	1,718(6)	1,716(7)
Re(1)-O(1)	2,0410(19)	2,012	2,063(5)	2,028(6)
Re(1)-N(1)	2,130(2)	2,104	2,129(6)	2,099(8)
Re(1)-X(1)	2,3771(9)	2,396	2,378(2)	2,5064(13)
Re(1)-X(2)	2,4058(9)	2,415	2,404(2)	2,5433(13)
Re(1)-P(1)	2,4317(8)	2,449	2,445(2)	2,429(3)
Re(2)-N(5)			1,706(7)	
Re(2)-O(3)			2,063(6)	
Re(2)-N(4)			2,137(6)	
Re(2)-X(3)			2,401(2)	
Re(2)-X(4)			2,373(2)	
Re(2)-P(2)			2,4507(19)	
<b>Kąt</b>				
N(2)-Re(1)-O(1)	173,13(10)	172,47	174,6(3)	170,1(3)
N(1)-Re(1)-N(2)	98,48(11)	97,61	103,4(3)	97,0(3)
O(1)-Re(1)-N(1)	75,62(9)	75,97	75,7(2)	75,4(3)
N(1)-Re(1)-X(1)	99,20(9)	98,79	98,9(2)	101,7(2)
O(1)-Re(1)-X(1)	84,30(7)	85,01	86,36(18)	84,2(2)
N(2)-Re(1)-X(1)	88,50(8)	87,54	84,60(18)	84,6(2)
N(1)-Re(1)-X(2)	93,98(9)	92,34	92,2(2)	91,2(2)
O(1)-Re(1)-X(2)	82,04(7)	83,32	82,48(18)	82,3(2)
N(2)-Re(1)-X(2)	84,17(8)	85,54	85,78(18)	88,3(2)
X(1)-Re(1)-X(2)	165,74(3)	167,58	166,77(7)	165,93(5)
N(1)-Re(1)-P(1)	91,84(8)	95,17	91,8(2)	98,5(3)
O(1)-Re(1)-P(1)	94,05(6)	91,30	89,37(16)	89,4(2)
N(2)-Re(1)-P(1)	169,67(7)	167,20	164,67(17)	164,3(2)
X(1)-Re(1)-P(1)	90,34(3)	90,06	90,93(8)	89,64(6)
X(2)-Re(1)-P(1)	94,69(3)	94,42	96,01(8)	94,08(6)
C(25)-N(2)-Re(1)	173,8(2)	170,66	173,6(6)	167,7(7)
N(5)-Re(2)-O(3)			170,9(2)	
N(5)-Re(2)-N(4)			96,1(3)	
O(3)-Re(2)-N(4)			75,7(2)	
N(5)-Re(2)-Cl(4)			100,6(2)	
O(3)-Re(2)-Cl(4)			82,89(17)	
N(4)-Re(2)-Cl(4)			85,25(19)	
N(5)-Re(2)-Cl(3)			92,9(2)	
O(3)-Re(2)-Cl(3)			82,96(17)	
N(4)-Re(2)-Cl(3)			88,10(18)	
Cl(4)-Re(2)-Cl(3)			165,48(9)	
N(5)-Re(2)-P(2)			95,2(2)	
O(3)-Re(2)-P(2)			92,92(15)	
N(4)-Re(2)-P(2)			168,6(2)	
C(54)-N(5)-Re(2)			168,7(5)	

**Tabela S13b.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	4		5	6	7
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>					
Re(1)-N(2)	1,706(3)	1,707	1,722(4)	1,692(7)	1,713(4)
Re(1)-O(1)	2,077(3)	2,037	2,092(3)	2,086(6)	2,087(4)
Re(1)-N(1)	2,102(3)	2,086	2,089(4)	2,100(7)	2,086(5)
Re(1)-X(1)	2,3690(11)	2,383	2,3683(14)	2,4949(11)	2,5108(7)
Re(1)-X(2)	2,3953(12)	2,349	2,3961(15)	2,5677(11)	2,5442(7)
Re(1)-P(1)	2,4369(11)	2,453	2,4484(14)	2,443(2)	2,4496(17)
Re(2)-N(5)			1,717(5)	1,698(7)	1,697(5)
Re(2)-O(3)			2,089(4)	2,081(6)	2,094(4)
Re(2)-N(4)			2,079(4)	2,092(7)	2,097(5)
Re(2)-X(3)			2,3545(15)	2,5113(10)	2,4957(8)
Re(2)-X(4)			2,4177(16)	2,5425(11)	2,5685(8)
Re(2)-P(2)			2,4423(15)	2,450(2)	2,4421(17)
<b>Kąt</b>					
N(2)-Re(1)-O(1)	165,47(14)	161,60	166,12(18)	171,4(3)	166,42(19)
N(1)-Re(1)-N(2)	93,82(14)	89,91	92,10(18)	98,8(3)	92,6(2)
O(1)-Re(1)-N(1)	73,55(12)	73,17	74,13(14)	74,0(2)	73,94(16)
N(1)-Re(1)-X(1)	88,02(10)	84,84	87,21(12)	84,4(2)	87,03(12)
O(1)-Re(1)-X(1)	87,11(9)	87,43	83,46(11)	87,04(18)	83,52(11)
N(1)-Re(1)-X(2)	164,94(10)	165,31	167,59(11)	162,99(18)	167,85(12)
N(2)-Re(1)-X(1)	99,85(13)	98,41	97,83(15)	97,0(2)	97,97(16)
O(1)-Re(1)-X(2)	92,06(8)	93,63	94,63(10)	90,63(18)	95,22(11)
N(2)-Re(1)-X(2)	100,99(11)	103,93	99,24(15)	97,1(2)	98,35(16)
X(1)-Re(1)-X(2)	86,78(5)	88,21	86,27(5)	87,54(4)	86,28(2)
N(1)-Re(1)-P(1)	91,47(10)	96,02	90,96(11)	93,3(2)	91,18(13)
O(1)-Re(1)-P(1)	80,39(9)	79,94	80,81(11)	83,02(19)	80,86(12)
N(2)-Re(1)-P(1)	93,05(13)	95,10	98,07(15)	92,9(2)	97,83(17)
X(1)-Re(1)-P(1)	167,09(4)	166,47	164,05(5)	170,04(6)	164,16(4)
X(2)-Re(1)-P(1)	90,46(5)	87,77	92,41(5)	91,98(6)	92,49(4)
C(27)-N(2)-Re(1)	175,2(3)	164,83	169,2(4)	175,8(6)	168,6(5)
N(5)-Re(2)-N(4)			97,93(19)	92,5(3)	98,4(2)
N(5)-Re(2)-O(3)			170,49(18)	166,5(3)	170,7(2)
N(4)-Re(2)-O(3)			74,33(16)	74,1(2)	73,90(17)
N(5)-Re(2)-X(3)			98,74(16)	98,5(2)	97,57(17)
N(4)-Re(2)-X(3)			162,48(12)	167,87(18)	163,00(12)
O(3)-Re(2)-X(3)			89,55(11)	95,04(15)	90,69(12)
N(5)-Re(2)-X(4)			98,22(15)	97,9(3)	97,54(17)
N(4)-Re(2)-X(4)			84,68(13)	87,28(18)	84,43(14)
O(3)-Re(2)-X(4)			86,70(11)	83,96(17)	86,96(12)
X(3)-Re(2)-X(4)			87,63(6)	86,17(4)	87,66(3)
N(5)-Re(2)-P(2)			92,06(15)	97,8(3)	92,44(17)
N(4)-Re(2)-P(2)			93,20(13)	91,07(19)	93,36(14)
O(3)-Re(2)-P(2)			83,01(11)	80,57(18)	83,05(12)
X(3)-Re(2)-P(2)			91,56(6)	92,48(6)	91,83(4)
X(4)-Re(2)-P(2)			169,68(5)	164,29(6)	169,99(4)
C(60)-N(5)-Re(2)			177,4(4)	168,5(6)	174,7(5)

**Tabela S13c.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	8		10	9	11		12
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>							
Re(1)-N(2)	1,708(6)	1,706	1,650(17)	1,708(11)	1,708(4)	1,705	1,717(3)
Re(1)-O(1)	2,035(6)	2,018	2,027(10)	2,076(9)	2,072(3)	2,042	2,057(3)
Re(1)-N(1)	2,156(8)	2,121	2,151(7)	2,124(10)	2,110(3)	2,112	2,113(4)
Re(1)-X(1)	2,389(2)	2,406	2,391(3)	2,5401(16)	2,3571(11)	2,358	2,5120(6)
Re(1)-X(2)	2,420(3)	2,413	2,405(3)	2,5497(14)	2,3928(12)	2,379	2,5490(6)
Re(1)-P(1)	2,433(2)	2,448	2,450(2)	2,450(3)	2,4398(11)	2,449	2,4444(11)
Re(1)-P(2)							
<b>Kąt</b>							
N(2)-Re(1)-O(1)	172,1(3)	172,48	172,2(5)	172,2(5)	168,39(12)	165,84	168,39(13)
N(2)-Re(1)-N(1)	100,5(3)	97,37	96,0(5)	96,6(5)	96,36(14)	93,55	94,76(15)
O(1)-Re(1)-N(1)	75,6(3)	75,89	76,7(3)	75,6(3)	75,66(11)	75,12	75,45(13)
N(2)-Re(1)-X(1)	101,1(2)	97,77	98,0(4)	94,8(3)	98,65(11)	100,82	99,49(12)
O(1)-Re(1)-X(1)	85,8(2)	85,27	84,3(2)	84,1(2)	90,28(7)	91,46	90,76(8)
N(1)-Re(1)-X(1)	88,2(2)	86,52	85,7(2)	86,7(3)	163,91(9)	164,44	165,23(10)
N(2)-Re(1)-X(2)	91,3(2)	93,10	94,6(4)	96,5(4)	102,73(12)	99,47	98,95(12)
O(1)-Re(1)-X(2)	81,5(2)	83,19	82,5(2)	83,7(2)	84,84(8)	87,85	86,37(8)
N(1)-Re(1)-X(2)	84,1(2)	85,86	86,8(2)	84,6(3)	82,79(9)	83,59	83,80(9)
X(1)-Re(1)-X(2)	166,47(9)	167,43	165,95(10)	166,45(5)	88,27(4)	88,14	90,14(2)
N(2)-Re(1)-P(1)	96,9(2)	96,39	92,9(5)	93,1(4)	93,25(12)	94,74	93,98(12)
O(1)-Re(1)-P(1)	87,14(18)	90,45	94,3(3)	94,6(2)	79,37(8)	78,52	80,80(9)
N(1)-Re(1)-P(1)	162,6(2)	166,14	170,7(2)	169,9(3)	95,59(9)	96,79	94,51(10)
X(1)-Re(1)-P(1)	88,53(8)	90,05	95,72(12)	89,82(9)	89,33(4)	88,02	88,38(3)
X(2)-Re(1)-P(1)	95,47(10)	94,99	89,83(9)	96,98(10)	164,02(4)	165,73	167,06(3)
C(25)-N(2)-Re(1)	167,9(6)	171,29	171,9(10)	173,1(10)	174,4(3)	173,80	175,1(3)

**Tabela S13d.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	13		14		15	16
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(1)	1,7161(19)	1,728	1,714(2)	1,720	1,725(3)	1,717(2)
Re(1)–O(1)	2,0432(16)	2,042	2,0494(19)	2,075	2,048(2)	2,0518(19)
Re(1)–N(2)	2,1703(19)	2,213	2,165(2)	2,204	2,182(3)	2,169(2)
Re(1)–Cl(1)	2,3694(6)	2,462	2,3734(8)	2,433	2,5080(4)	2,5109(4)
Re(1)–Cl(2)	2,4484(6)	2,512	2,4148(10)	2,455	2,5975(4)	2,5610(3)
Re(1)–P(1)	2,4338(7)	2,485	2,4595(10)	2,521	2,4315(8)	2,4574(8)
<b>Kąt</b>						
N(1)–Re(1)–O(1)	169,73(8)	170,18	169,93(8)	169,67	167,61(12)	171,69(10)
N(1)–Re(1)–N(2)	104,88(8)	106,78	99,97(9)	102,41	106,96(11)	101,18(10)
O(1)–Re(1)–N(2)	75,81(7)	75,32	74,84(8)	74,73	75,79(9)	74,98(8)
N(1)–Re(1)–Cl(1)	103,29(7)	101,03	98,91(8)	96,08	105,10(9)	97,92(8)
O(1)–Re(1)–Cl(1)	86,98(5)	88,64	86,96(6)	88,05	87,19(7)	86,49(6)
N(2)–Re(1)–Cl(1)	85,83(5)	86,36	160,83(6)	160,60	82,63(7)	160,62(6)
N(1)–Re(1)–P(1)	89,69(7)	92,69	90,57(7)	92,33	89,29(9)	90,81(8)
O(1)–Re(1)–P(1)	90,05(5)	85,37	81,33(6)	78,37	88,95(7)	82,17(6)
N(2)–Re(1)–P(1)	165,39(5)	160,52	94,23(6)	97,66	163,50(7)	93,60(7)
Cl(1)–Re(1)–P(1)	89,82(2)	90,73	88,85(4)	87,30	90,49(2)	89,37(2)
N(1)–Re(1)–Cl(2)	89,52(7)	88,78	99,40(7)	99,63	88,55(9)	97,92(8)
O(1)–Re(1)–Cl(2)	80,37(5)	81,87	88,92(6)	89,89	79,54(7)	89,25(6)
N(2)–Re(1)–Cl(2)	83,01(5)	83,79	85,69(6)	82,38	85,77(7)	86,42(6)
Cl(1)–Re(1)–Cl(2)	164,84(2)	167,76	88,00(4)	88,85	164,177(13)	87,737(12)
P(1)–Re(1)–Cl(2)	98,45(2)	96,15	169,90(2)	167,76	97,77(2)	171,103(19)
Re(1)–N(1)–C(19)	166,49(18)	168,30	173,82(18)	173,34	165,4(3)	172,8(2)

**Tabela S13e.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	17		18	19		20
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(2)	1,712(3)	1,711	1,726(7)	1,707(4)	1,706	1,718(4)
Re(1)–O(1)	2,050(2)	2,015	2,029(6)	2,054(3)	2,048	2,051(3)
Re(1)–N(1)	2,184(3)	2,171	2,195(7)	2,169(4)	2,166	2,173(4)
Re(1)–X(1)	2,3897(9)	2,390	2,427(2)	2,3679(12)	2,361	2,5200(6)
Re(1)–X(2)	2,4045(9)	2,436	2,5514(10)	2,3976(13)	2,370	2,5467(7)
Re(1)–P(1)	2,4205(9)	2,431	2,5523(10)	2,4464(13)	2,456	2,4541(15)
<b>Kąt</b>						
N(2)–Re(1)–O(1)	173,38(11)	170,32	176,1(3)	170,39(17)	166,89	169,73(18)
N(2)–Re(1)–N(1)	101,37(11)	104,00	108,3(3)	100,67(16)	100,03	100,47(17)
O(1)–Re(1)–N(1)	74,81(10)	75,51	75,6(2)	74,53(12)	74,72	74,64(13)
N(2)–Re(1)–X(1)	99,02(9)	102,24	94,3(2)	98,57(14)	98,24	97,94(14)
O(1)–Re(1)–X(1)	86,38(8)	87,37	86,20(17)	86,92(9)	88,42	87,75(9)
N(1)–Re(1)–X(1)	88,31(7)	84,97	85,79(19)	160,43(10)	161,01	161,22(11)
N(2)–Re(1)–X(2)	92,36(9)	89,62	94,5(2)	99,69(14)	101,66	100,39(15)
O(1)–Re(1)–X(2)	81,92(8)	80,70	85,62(17)	88,26(10)	89,77	88,19(11)
N(1)–Re(1)–X(2)	84,05(7)	84,92	83,21(19)	84,57(10)	83,38	84,04(11)
X(1)–Re(1)–X(2)	167,36(3)	165,98	167,64(4)	88,75(5)	87,95	89,05(2)
N(2)–Re(1)–P(1)	93,45(9)	93,95	93,5(2)	90,59(14)	91,03	90,86(15)
O(1)–Re(1)–P(1)	90,34(7)	86,75	82,64(18)	81,68(10)	77,85	80,82(11)
N(1)–Re(1)–P(1)	165,14(7)	162,04	158,19(19)	95,38(10)	96,66	95,97(12)
X(1)–Re(1)–P(1)	90,37(3)	91,52	90,85(6)	87,91(5)	88,06	87,41(4)
X(2)–Re(1)–P(1)	94,44(3)	95,11	97,28(6)	169,56(4)	167,10	168,57(4)
C(30)–N(2)–Re(1)	171,2(2)	166,97	176,0(7)	177,0(4)	176,00	176,6(4)



**Tabela S13f.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	21		22	23		24
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(2)	1,711(5)	1,706	1,700(4)	1,711(5)	1,706	1,700(4)
Re(1)–O(1)	2,055(4)	2,025	2,044(3)	2,055(4)	2,025	2,044(3)
Re(1)–N(1)	2,108(6)	2,111	2,105(4)	2,108(6)	2,111	2,105(4)
Re(1)–X(1)	2,370(2)	2,358	2,5131(6)	2,370(2)	2,358	2,5131(6)
Re(1)–X(2)	2,401(2)	2,378	2,5507(6)	2,401(2)	2,378	2,5507(6)
Re(1)–P(1)	2,4514(18)	2,455	2,4574(13)	2,4514(18)	2,455	2,4574(13)
<b>Kąt</b>						
N(2)–Re(1)–O(1)	167,3(2)	166,18	168,40(16)	167,3(2)	166,18	168,40(16)
N(2)–Re(1)–N(1)	95,1(2)	94,08	96,15(17)	95,1(2)	94,08	96,15(17)
O(1)–Re(1)–N(1)	74,32(19)	74,15	74,75(14)	74,32(19)	74,15	74,75(14)
N(2)–Re(1)–X(1)	100,24(19)	101,02	98,24(13)	100,24(19)	101,02	98,24(13)
O(1)–Re(1)–X(1)	90,83(14)	91,45	91,37(9)	90,83(14)	91,45	91,37(9)
N(1)–Re(1)–X(1)	164,36(15)	163,95	165,20(10)	164,36(15)	163,95	165,20(10)
N(2)–Re(1)–X(2)	99,25(19)	98,73	98,90(13)	99,25(19)	98,73	98,90(13)
O(1)–Re(1)–X(2)	86,97(14)	87,48	87,40(10)	86,97(14)	87,48	87,40(10)
N(1)–Re(1)–X(2)	84,69(16)	84,27	83,77(11)	84,69(16)	84,27	83,77(11)
X(1)–Re(1)–X(2)	89,73(9)	88,11	90,60(2)	89,73(9)	88,11	90,60(2)
N(2)–Re(1)–P(1)	93,35(19)	94,89	93,17(14)	93,35(19)	94,89	93,17(14)
O(1)–Re(1)–P(1)	80,62(13)	79,60	80,48(10)	80,62(13)	79,60	80,48(10)
N(1)–Re(1)–P(1)	94,01(15)	96,60	93,69(11)	94,01(15)	96,60	93,69(11)
X(1)–Re(1)–P(1)	88,25(7)	87,50	88,95(3)	88,25(7)	87,50	88,95(3)
X(2)–Re(1)–P(1)	167,39(6)	166,25	167,85(4)	167,39(6)	166,25	167,85(4)
C(29)–N(2)–Re(1)	177,5(5)	172,67	177,9(4)	177,5(5)	172,67	177,9(4)

**Tabela S13g.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	25		26	27		28
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(2)	1,731(3)	1,733	1,713(4)	1,720(2)	1,724	1,723(4)
Re(1)–O(1)	1,970(3)	2,008	1,968(3)	1,9881(17)	2,022	1,997(3)
Re(1)–N(1)	2,145(3)	2,139	2,146(4)	2,140(2)	2,151	2,181(4)
Re(1)–X(1)	2,3747(10)	2,472	2,4408(12)	2,3744(9)	2,452	2,5445(5)
Re(1)–P(1)	2,4477(11)	2,508	2,5696(9)	2,4560(13)	2,529	2,4279(12)
Re(1)–X(2)	2,4747(10)	2,521	2,5782(9)	2,4319(13)	2,471	2,5610(5)
<b>Kąt</b>						
N(2)–Re(1)–P(1)	96,79(11)	91,87	89,07(12)	90,36(7)	90,64	92,54(13)
N(1)–Re(1)–P(1)	167,26(8)	167,07	167,12(11)	98,47(6)	97,62	171,23(10)
N(2)–Re(1)–X(2)	88,91(11)	88,36	90,86(13)	95,24(7)	94,13	96,75(13)
N(1)–Re(1)–X(2)	88,29(9)	85,27	85,89(12)	85,27(6)	83,49	87,93(11)
P(1)–Re(1)–X(2)	93,87(4)	96,38	96,05(4)	173,09(2)	172,44	92,87(3)
N(2)–Re(1)–O(1)	169,34(13)	170,18	173,37(15)	172,58(8)	173,49	177,41(15)
N(2)–Re(1)–N(1)	95,81(13)	101,01	103,65(15)	93,14(9)	97,30	96,04(16)
O(1)–Re(1)–N(1)	80,80(11)	81,71	82,11(14)	80,68(7)	80,95	81,73(13)
N(2)–Re(1)–X(1)	100,12(11)	100,33	95,32(13)	97,28(7)	94,13	94,46(13)
O(1)–Re(1)–X(1)	89,90(8)	89,22	88,29(13)	89,36(6)	88,41	84,03(10)
N(1)–Re(1)–X(1)	87,96(9)	86,61	85,82(12)	167,56(6)	166,70	84,73(10)
O(1)–Re(1)–P(1)	87,13(8)	85,79	85,30(10)	86,52(6)	83,41	89,64(10)
X(1)–Re(1)–P(1)	87,94(4)	89,95	91,08(4)	88,28(3)	89,00	92,82(3)
O(1)–Re(1)–X(2)	80,92(8)	82,43	86,26(13)	88,37(6)	89,39	84,52(10)
X(1)–Re(1)–X(2)	170,53(4)	169,10	170,64(2)	87,01(4)	88,48	167,181(19)
Re(1)–N(2)–C(19)	164,6(3)	166,3	174,30(34)	175,99(18)	173,30	174,3(3)

**Tabela S13h.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	29		30	31		32
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(2)	1.704(5)	1.708	1.725(3)	1.721(2)	1.714	1.722(4)
Re(1)–O(1)	2.008(4)	2.002	2.016(3)	2.0113(18)	1.978	2.004(3)
Re(1)–N(1)	2.136(5)	2.139	2.186(3)	2.161(2)	2.114	2.160(4)
Re(1)–X(1)	2.4357(14)	2.383	2.5430(4)	2.4190(7)	2.436	2.5320(5)
Re(1)–X(2)	2.4142(16)	2.392	2.5732(4)	2.4014(7)	2.402	2.5545(5)
Re(1)–P(1)	2.4555(15)	2.469	2.4431(10)	2.4339(7)	2.446	2.4393(12)
<b>Kąt</b>						
N(2)–Re(1)–O(1)	173.54(19)	171.55	177.64(12)	177.32(9)	171.59	176.88(14)
N(2)–Re(1)–N(1)	97.2(2)	96.93	96.65(13)	96.33(9)	96.99	96.12(15)
O(1)–Re(1)–N(1)	81.78(18)	82.24	81.78(11)	81.56(8)	81.9	81.47(14)
N(2)–Re(1)–X(1)	98.94(15)	100.06	93.36(10)	96.15(7)	89.80	93.63(11)
O(1)–Re(1)–X(1)	87.35(11)	88.23	84.75(7)	85.46(6)	81.80	84.20(9)
N(1)–Re(1)–X(1)	85.14(12)	84.33	84.36(8)	88.43(6)	86.01	84.42(10)
N(2)–Re(1)–X(2)	93.15(17)	94.40	97.18(10)	94.13(7)	101.20	96.46(11)
O(1)–Re(1)–X(2)	88.62(13)	87.50	84.55(7)	84.04(6)	87.04	85.45(9)
N(1)–Re(1)–X(2)	167.71(13)	166.84	88.19(8)	84.30(6)	85.40	87.82(10)
X(1)–Re(1)–X(2)	86.77(5)	87.13	167.733(15)	168.00(2)	166.78	167.878(18)
N(2)–Re(1)–P(1)	88.83(15)	89.03	91.41(10)	91.66(8)	92.20	91.83(12)
O(1)–Re(1)–P(1)	84.97(11)	82.74	90.05(8)	90.38(6)	89.00	90.49(9)
N(1)–Re(1)–P(1)	97.00(12)	97.22	171.21(9)	171.61(6)	170.79	171.53(11)
X(1)–Re(1)–P(1)	171.64(5)	170.53	91.69(3)	93.27(2)	94.46	92.17(3)
X(2)–Re(1)–P(1)	89.75(5)	89.59	94.30(3)	92.60(2)	92.41	94.22(3)
C(32)–N(2)–Re(1)	170.5(4)	173.85	173.8(3)	172.0(2)	165.73	172.4(3)

**Tabela S13i.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

	<b>33</b>		<b>34</b>	<b>35</b>		<b>36</b>
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(1)	2,120(11)	2,131	2,109(10)	2,134(4)	2,155	2,134(7)
Re(1)–N(2)	1,751(10)	1,716	1,734(11)	1,724(4)	1,715	1,727(7)
Re(1)–O(1)	2,009(8)	2,009	2,004(9)	1,987(3)	1,982	2,005(6)
Re(1)–X(1)	2,444(4)	2,468	2,532(2)	2,3852(13)	2,369	2,5311(9)
Re(1)–X(2)	2,396(4)	2,413	2,446(3)	2,4512(15)	2,411	2,5868(10)
Re(1)–P(1)	2,421(4)	2,448	2,434(4)	2,4308(15)	2,441	2,443(2)
Re(2)–N(4)			2,098(10)			
Re(2)–N(5)			1,722(11)			
Re(2)–O(2)			2,018(8)			
Re(2)–P(2)			2,444(3)			
Re(2)–Br(3)			2,531(2)			
Re(2)–Br(4)			2,460(2)			
<b>Kąt</b>						
O(1)–Re(1)–X(1)	87,2(3)	86,82	100,1(4)	87,61(10)	89,63	88,60(16)
N(1)–Re(1)–X(1)	84,7(3)	82,28	162,8(3)	163,04(10)	163,25	162,9(2)
O(1)–Re(1)–P(1)	82,8(3)	82,39	94,2(4)	83,44(11)	81,14	82,67(19)
N(1)–Re(1)–P(1)	94,3(3)	96,52	83,9(3)	94,09(11)	96,02	94,9(2)
X(1)–Re(1)–P(1)	169,95(13)	169,09	87,62(10)	90,42(5)	88,99	90,36(6)
N(1)–Re(1)–N(2)	96,9(4)	97,32	95,4(5)	98,99(17)	98,98	98,5(3)
O(1)–Re(1)–N(1)	76,9(4)	75,55	71,5(5)	76,70(14)	75,43	76,0(3)
N(2)–Re(1)–O(1)	172,2(4)	172,46	176,7(4)	174,77(16)	173,10	172,0(3)
O(1)–Re(1)–X(2)	87,3(3)	90,09	94,3(4)	89,04(11)	87,43	88,80(18)
N(2)–Re(1)–X(2)	99,4(3)	97,27	83,1(3)	93,52(15)	95,94	96,4(2)
N(1)–Re(1)–X(2)	162,8(3)	164,13	94,9(3)	84,66(11)	82,56	83,9(2)
N(2)–Re(1)–X(1)	97,0(4)	94,71	88,1(3)	96,99(14)	96,40	97,6(2)
X(2)–Re(1)–X(1)	87,82(16)	90,33	91,21(11)	88,73(5)	89,32	88,46(4)
N(2)–Re(1)–P(1)	93,0(4)	96,19	88,4(3)	94,01(15)	95,58	92,2(2)
X(2)–Re(1)–P(1)	90,41(14)	88,08	171,48(10)	172,47(4)	168,46	171,41(6)
C(27)–N(2)–Re(1)	177,5(9)	170,51	174,8(10)	174,9(4)	171,02	115,2(6)
N(5)–Re(2)–Br(4)			98,9(3)			
N(4)–Re(2)–Br(4)			162,6(3)			
N(5)–Re(2)–Br(3)			95,1(4)			
N(4)–Re(2)–Br(3)			84,2(3)			

Br(4)–Re(2)–Br(3)			87,27(9)			
N(5)–Re(2)–N(4)			96,9(4)			
N(5)–Re(2)–O(2)			172,3(4)			
O(2)–Re(2)–N(4)			76,2(4)			
N(5)–Re(2)–P(2)			94,9(4)			
O(2)–Re(2)–P(2)			82,7(3)			
N(4)–Re(2)–P(2)			94,9(3)			
O(2)–Re(2)–Br(4)			88,4(2)			
P(2)–Re(2)–Br(4)			90,90(10)			
O(2)–Re(2)–Br(3)			87,5(3)			
P(2)–Re(2)–Br(3)			170,07(10)			
C(60)–N(5)–Re(2)			173,9(10)			

**Tabela S14.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

	37		38	39		40
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>						
Re(1)–N(2)	1,726(6)	1,714	1,741(5)	1,722(4)	1,713	1,732(3)
Re(1)–O(1)	1,973(5)	1,973	1,979(4)	1,983(3)	1,975	1,974(3)
Re(1)–N(1)	2,144(6)	2,138	2,149(5)	2,159(4)	2,154	2,147(4)
Re(1)–X(1)	2,4957(12)	2,399	2,5516(7)	2,4673(11)	2,417	2,5671(5)
Re(1)–P(1)	2,498(2)	2,512	2,5127(17)	2,4956(13)	2,519	2,5179(10)
Re(1)–P(2)	2,507(2)	2,517	2,5101(17)	2,5104(13)	2,519	2,5268(10)
Re(2)–O(2)	1,671(14)	1,723	1,600(11)	1,704(7)	1,723	1,696(4)
Re(2)–O(3)	1,651(13)	1,723	1,633(11)	1,690(7)	1,723	1,690(5)
Re(2)–O(4)	1,717(12)	1,723	1,681(7)	1,693(6)	1,723	1,642(5)
Re(2)–O(5)	1,656(9)	1,723	1,706(10)	1,659(8)	1,723	1,699(5)
<b>Kąt</b>						
N(2)–Re(1)–O(1)	178,0(3)	176,86	177,6(2)	176,98(17)	176,20	175,76(14)
N(2)–Re(1)–N(1)	98,9(3)	98,05	99,5(2)	100,16(17)	100,38	100,59(15)
O(1)–Re(1)–N(1)	81,4(2)	81,30	81,64(18)	82,79(15)	82,27	83,30(13)
N(2)–Re(1)–X(1)	91,2(2)	92,45	90,32(16)	89,19(13)	91,04	88,78(12)
O(1)–Re(1)–X(1)	88,66(16)	88,31	88,72(12)	87,89(11)	86,37	87,36(9)
N(1)–Re(1)–X(1)	169,23(18)	169,24	169,50(14)	170,46(12)	168,51	170,60(9)
N(2)–Re(1)–P(1)	96,3(2)	90,36	92,15(17)	96,35(13)	97,85	95,25(10)
O(1)–Re(1)–P(1)	85,71(17)	86,59	85,68(13)	84,28(10)	84,76	86,38(8)
N(1)–Re(1)–P(1)	88,78(18)	91,87	91,70(14)	89,96(11)	90,93	90,18(8)
X(1)–Re(1)–P(1)	86,44(6)	90,33	91,71(4)	87,09(4)	86,24	88,19(3)
C(32)–N(2)–Re(1)	171,3(6)	170,31	171,6(5)	171,3(4)	169,83	168,5(3)
O(1)–Re(1)–P(2)	85,23(17)	85,48	85,37(13)	86,90(10)	87,48	87,48(8)
N(2)–Re(1)–P(2)	92,8(2)	97,58	96,77 (17)	92,33(13)	89,71	90,73(10)
N(1)–Re(1)–P(2)	92,05(18)	89,48	88,39(14)	91,46(11)	91,64	91,32(8)
P(1)–Re(1)–P(2)	170,67(6)	171,66	170,94(5)	170,82(4)	171,43	173,47(4)
P(2)–Re(1)–X(1)	91,13(6)	90,33	86,68(4)	90,05(4)	89,62	89,31(3)
O(2)–Re(2)–O(3)	107,2(9)	109,45	110,3(7)	109,5(4)	109,45	110,1(2)
O(2)–Re(2)–O(4)	109,9(7)	109,47	111,6(6)	109,8(3)	109,47	111,5(3)
O(2)–Re(2)–O(5)	110,3(7)	109,50	107,4(5)	108,7(4)	109,50	108,7(3)
O(3)–Re(2)–O(4)	111,2(9)	109,46	108,4(6)	107,6(3)	109,46	109,4(3)
O(3)–Re(2)–O(5)	108,3(7)	109,47	110,5(6)	108,9(5)	109,47	107,6(3)
O(4)–Re(2)–O(5)	109,9(6)	109,49	108,7(5)	112,3(4)	109,49	109,5(4)

**Tabela S15a.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

	43		44	45	
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona
<b>Długość wiązania</b>					
Re(1)–N(2)	1,734(8)	1,713	1,717(5)	1,740(5)	1,711
Re(1)–O(1)	2,002(7)	1,975	1,984(4)	1,983(5)	1,987
Re(1)–N(1)	2,161(8)	2,154	2,163(5)	2,145(5)	2,125
Re(1)–X(1)	2,409(3)	2,417	2,5607(7)	2,4053(19)	2,407
Re(1)–P(1)	2,514(3)	2,519	2,5155(17)	2,517(2)	2,520
Re(1)–P(2)	2,512(3)	2,519	2,5160(16)	2,508(2)	2,510
P(3)–F(1)	1,512(13)	1,625	1,540(7)	1,462(9)	1,625
P(3)–F(2)	1,551(11)	1,625	1,523(7)	1,442(10)	1,625
P(3)–F(3)	1,525(11)	1,625	1,508(7)	1,516(9)	1,625
P(3)–F(4)	1,538(10)	1,625	1,562(7)	1,481(9)	1,625
P(3)–F(5)	1,560(11)	1,624	1,548(6)	1,481(10)	1,624
P(3)–F(6)	1,531(13)	1,625	1,522(6)	1,469(9)	1,625
<b>Kąt</b>					
N(2)–Re(1)–O(1)	174,9(3)	176,20	174,1(2)	177,3(2)	176,31
N(2)–Re(1)–N(1)	101,9(4)	100,38	102,9(2)	97,6(2)	98,86
O(1)–Re(1)–N(1)	82,8(3)	82,27	82,58(18)	82,7(2)	81,58
N(2)–Re(1)–X(1)	92,1(3)	91,04	91,35(16)	90,87(18)	91,85
O(1)–Re(1)–X(1)	83,3(2)	86,37	83,25(12)	88,92(14)	87,82
N(1)–Re(1)–X(1)	165,9(3)	168,51	165,57(14)	171,47(16)	169,15
N(2)–Re(1)–P(1)	92,2(3)	97,85	91,87(16)	91,84(19)	97,93
O(1)–Re(1)–P(1)	89,8(2)	84,76	90,16(13)	85,45(15)	85,72
N(1)–Re(1)–P(1)	90,2(2)	90,93	89,96(13)	91,76(16)	89,41
X(1)–Re(1)–P(1)	87,27(9)	86,24	87,34(4)	88,81(7)	87,51
O(1)–Re(1)–P(2)	90,2(2)	87,48	89,79(13)	87,97(15)	85,36
N(2)–Re(1)–P(2)	87,8(3)	89,71	88,18(16)	94,73(19)	90,95
N(1)–Re(1)–P(2)	89,8(2)	91,64	90,03(13)	90,04(16)	92,37
P(1)–Re(1)–P(2)	179,96(12)	171,43	179,95(6)	172,91(6)	170,55
P(2)–Re(1)–X(1)	92,75(9)	89,62	92,66(4)	88,40(7)	89,03
C(32)–N(2)–Re(1)	167,9(8)	169,83	170,0(4)	169,7(5)	169,75
F(2)–P(4)–F(1)	87,4(9)	90,0	88,2(5)	96,7(9)	90,0
F(2)–P(4)–F(6)	92,5(9)	90,0	89,6(6)	89,0(10)	90,0
F(1)–P(4)–F(6)	178,3(11)	179,97	87,2(5)	95,0(7)	179,97
F(2)–P(4)–F(5)	178,4(8)	179,91	89,2(5)	171,9(12)	179,91
F(1)–P(4)–F(5)	91,6(9)	89,9	91,5(4)	89,8(9)	89,9
F(6)–P(4)–F(5)	88,5(9)	89,9	178,2(4)	95,2(10)	89,9
F(2)–P(4)–F(4)	90,1(7)	89,9	92,5(5)	87,7(8)	89,9
F(1)–P(4)–F(4)	89,3(10)	89,9	178,8(5)	174,6(9)	89,9
F(6)–P(4)–F(4)	88,9(9)	89,9	91,8(4)	81,8(9)	89,9
F(5)–P(4)–F(4)	91,1(7)	90,9	89,5(4)	86,1(7)	90,9
F(2)–P(4)–F(3)	92,6(8)	90,0	177,5(6)	91,9(8)	90,0
F(1)–P(4)–F(3)	91,3(11)	89,9	91,7(5)	81,4(7)	89,9
F(6)–P(4)–F(3)	90,5(10)	90,0	92,9(6)	176,4(8)	90,0
F(5)–P(4)–F(3)	86,2(8)	89,9	88,4(5)	84,4(8)	89,9
F(4)–P(4)–F(3)	177,2(7)	179,99	87,7(5)	101,7(9)	179,99

**Tabela S15b.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

	46	47		48
	Eksperymentalna	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>				
Re(1)–N(2)	1,732(4)	1,722(5)	1,711	1,731(5)
Re(1)–O(1)	1,975(3)	1,976(4)	1,987	1,970(4)
Re(1)–N(1)	2,140(4)	2,135(4)	2,127	2,139(5)
Re(1)–X(1)	2,5549(6)	2,4181(13)	2,415	2,5683(7)
Re(1)–P(1)	2,5202(14)	2,5013(15)	2,511	2,5184(18)
Re(1)–P(2)	2,5096(14)	2,5128(14)	2,512	2,5044(18)
P(3)–F(1)	1,511(6)	1,500(7)	1,625	1,552(8)
P(3)–F(2)	1,445(8)	1,465(8)	1,625	1,499(10)
P(3)–F(3)	1,480(6)	1,490(8)	1,625	1,577(11)
P(3)–F(4)	1,457(9)	1,481(8)	1,625	1,559(11)
P(3)–F(5)	1,494(9)	1,528(5)	1,624	1,546(12)
P(3)–F(6)	1,460(8)	1,551(8)	1,625	1,492(11)
<b>Kąt</b>				
N(2)–Re(1)–O(1)	177,00(17)	177,55(18)	176,96	176,9(2)
N(2)–Re(1)–N(1)	98,29(17)	98,47(19)	99,33	99,5(2)
O(1)–Re(1)–N(1)	82,46(15)	82,48(16)	81,74	82,1(2)
N(2)–Re(1)–X(1)	90,38(13)	90,46(14)	91,56	89,86(17)
O(1)–Re(1)–X(1)	88,94(10)	88,61(11)	87,45	88,58(13)
N(1)–Re(1)–X(1)	171,27(12)	171,05(14)	168,99	170,67(16)
N(2)–Re(1)–P(1)	91,23(14)	95,26(15)	90,57	90,60(19)
O(1)–Re(1)–P(1)	85,84(11)	86,98(11)	86,54	86,69(15)
N(1)–Re(1)–P(1)	91,76(11)	90,15(12)	92,24	90,77(15)
X(1)–Re(1)–P(1)	89,13(3)	88,54(5)	89,18	89,08(4)
O(1)–Re(1)–P(2)	87,53(11)	86,42(11)	85,48	87,01(15)
N(2)–Re(1)–P(2)	95,37(14)	91,29(15)	97,34	95,64(19)
N(1)–Re(1)–P(2)	89,82(11)	91,83(12)	90,12	90,71(15)
P(1)–Re(1)–P(2)	172,92(4)	172,80(5)	171,26	173,27(6)
P(2)–Re(1)–X(1)	88,27(3)	88,43(5)	86,90	88,40(4)
C(32)–N(2)–Re(1)	169,3(4)	169,8(4)	169,59	169,4(5)
F(2)–P(4)–F(1)	87,2(5)	88,7(7)	90,0	91,7(10)
F(2)–P(4)–F(6)	173,9(8)	173,5(9)	179,97	169,9(11)
F(1)–P(4)–F(6)	87,9(5)	95,2(7)	90,0	81,8(11)
F(2)–P(4)–F(5)	90,1(7)	86,8(6)	90,0	89,5(11)
F(1)–P(4)–F(5)	100,4(6)	88,7(6)	89,9	97,5(7)
F(6)–P(4)–F(5)	87,3(7)	88,1(6)	89,9	94,1(10)
F(2)–P(4)–F(4)	86,9(8)	96,9(6)	89,9	91,0(11)
F(1)–P(4)–F(4)	84,2(6)	93,4(4)	89,9	99,9(11)
F(6)–P(4)–F(4)	96,1(9)	88,1(6)	89,9	91,5(9)
F(5)–P(4)–F(4)	174,4(8)	175,8(6)	179,91	168,3(15)
F(2)–P(4)–F(3)	95,0(6)	91,1(6)	90,0	90,2(10)
F(1)–P(4)–F(3)	175,9(6)	175,8(5)	179,99	175,3(11)
F(6)–P(4)–F(3)	90,2(6)	85,3(6)	90,0	86,5(11)
F(5)–P(4)–F(3)	83,2(5)	95,5(6)	89,9	80,3(7)
F(4)–P(4)–F(3)	92,4(5)	82,4(4)	90,0	84,3(11)



**Tabela S16.** Wybrane eksperymentalne i obliczone długości wiązań i kąty w związkach reńu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ReO}_4$ ).

	49		50		51
	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna	Obliczona	Eksperymentalna
<b>Długość wiązania</b>					
Re(1)–N(1)	2,143(5)	2,170	2,144(6)	2,161	2,138(7)
Re(1)–N(2)	1,733(4)	1,727	1,742(6)	1,733	1,735(6)
Re(1)–N(4)	2,120(4)	2,133	2,121(6)	2,176	2,116(7)
Re(1)–O(1)	2,040(4)	2,016	2,036(5)	2,042	2,023(6)
Re(1)–O(2)	1,982(4)	1,972	1,997(5)	2,028	1,995(6)
Re(1)–P(1)	2,4429(14)	2,466	2,460(2)	2,544	2,459(2)
Re(2)–O(3)	1,570(12)	1,723			
Re(2)–O(4)	1,681(8)	1,723			
Re(2)–O(5)	1,538(10)	1,723			
Re(2)–O(6)	1,635(10)	1,723			
<b>Kąt</b>					
N(1)–Re(1)–O(1)	75,64(18)	74,70	85,6(2)	85,30	86,4(2)
N(1)–Re(1)–O(2)	158,89(17)	158,08	87,9(2)	84,89	86,9(2)
O(2)–Re(1)–O(1)	84,33(16)	83,77	86,7(2)	87,62	87,0(2)
N(1)–Re(1)–N(2)	98,6(2)	97,20	98,1(3)	99,72	98,8(3)
N(1)–Re(1)–N(4)	91,54(18)	94,06	89,2(2)	92,55	88,7(3)
O(1)–Re(1)–N(2)	174,2(2)	171,63	95,1(2)	97,05	94,7(3)
O(2)–Re(1)–N(2)	101,44(19)	104,45	173,8(3)	173,66	174,2(3)
O(1)–Re(1)–N(4)	83,42(16)	85,05	167,7(2)	168,28	168,6(2)
O(2)–Re(1)–N(4)	79,46(18)	79,82	82,0(2)	80,71	82,5(2)
N(4)–Re(1)–N(2)	97,46(19)	97,83	96,7(3)	94,67	96,2(3)
N(1)–Re(1)–P(1)	94,86(13)	95,51	170,45(16)	167,42	170,13(19)
O(1)–Re(1)–P(1)	87,34(11)	87,77	88,71(15)	85,24	88,17(17)
O(2)–Re(1)–P(1)	90,73(11)	87,58	84,05(16)	86,44	84,66(17)
N(2)–Re(1)–P(1)	92,64(14)	90,97	90,1(2)	89,67	89,8(2)
N(4)–Re(1)–P(1)	167,11(14)	166,09	94,83(17)	95,04	95,18(18)
C(35)–N(1)–Re(1)	172,8(4)	179,17	172,0(6)	177,34	173,3(6)
O(3)–Re(2)–O(4)	109,6(8)	109,45			
O(5)–Re(2)–O(3)	106,8(10)	109,47			
O(3)–Re(2)–O(6)	104,7(7)	109,50			
O(5)–Re(2)–O(4)	105,6(5)	109,46			
O(6)–Re(2)–O(4)	114,1(6)	109,47			
O(5)–Re(2)–O(6)	115,9(9)	109,49			

**Tabela S17a.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>1</b>				
C(2)—H(2)...Cl(2)	0,93	2,72	3,233(3)	115,6
C(22)—H(22)...Cl(2) #1	0,93	2,74	3,589(4)	152,3
C(30)—H(30B)...Cl(2) #2	0,96	2,98	3,770(4)	140,7
C(98)—H(98A)...O(1)	0,96	2,55	3,428(5)	152,6
<b>2</b>				
C(12)—H(12)...Cl(2)	0,93	2,64	3,336(9)	132,0
C(22)—H(22)...O(4)#3	0,93	2,44	3,053(10)	123,2
C(48)—H(48)...O(3)	0,93	2,38	3,224(10)	151,2
C(53)—H(53)...O(2)#4	0,93	2,53	3,318(10)	142,2
<b>3</b>				
C(8)—H(8)...Br(1)	0,93	2,90	3,562(10)	129,1
C(21)—H(21)...O(2)#5	0,93	2,41	3,056(14)	126,8
<b>4</b>				
N(3)—H(3A)...O(98)	0,86	2,05	2,751(5)	137,8
O(99)—H(99)...O(1)	0,82	1,98	2,776(5)	162,8
C(6)—H(6)...Cl(1)	0,93	2,70	3,335(5)	126,6
C(6)—H(6)...O(1)	0,93	2,48	3,107(6)	125,2
C(9)—H(9)...O(1)#3	0,93	2,41	3,056(14)	126,8
<b>5</b>				
N(3)—H(3A)...O(4)#6	0,86	2,10	2,772(5)	134,0
N(6)—H(6A)...O(4)	0,86	2,02	2,771(5)	146,0
C(4)—H(4)...Cl(3)#7	0,93	2,83	3,692(7)	155,2
C(18)—H(18)...Cl(1)	0,93	2,64	3,315(7)	130,5
C(51)—H(51)...O(3)	0,93	2,53	3,317(7)	142,0
C(56)—H(56)...Cl(3)#8	0,93	2,78	3,565(8)	143,2
C(99)—H(99B)...Cl(4)#2	0,96	2,82	3,637(9)	143,5
<b>6</b>				
N(3)—H(3)...O(4)	0,86	1,99	2,753(9)	147,6
N(6)—H(6)...O(2)#9	0,86	2,15	2,802(9)	132,7
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,53	3,304(12)	141,1
C(23)—H(23)...Br(1)#10	0,93	2,87	3,642(12)	141,0
C(37)—H(37)...Br(1)#7	0,93	2,89	3,753(11)	154,8
C(45)—H(45)...Br(3)	0,93	2,75	3,382(11)	126,1
<b>7</b>				
N(3)—H(3)...O(4)#6	0,86	2,12	2,792(6)	134,1
N(6)—H(6)...O(2)	0,86	2,02	2,781(6)	147,4
C(8)—H(8)...Br(2)	0,93	2,76	3,392(7)	125,9
C(16)—H(16)...Br(3)#7	0,93	2,91	3,770(7)	154,0
C(39)—H(39)...O(3)	0,93	2,54	3,321(8)	142,2
C(56)—H(59)...Br(3)#10	0,93	2,81	3,622(8)	145,8
C(99)—H(99B)...Br(2)#2	0,96	2,93	3,666(10)	134,5
<b>8</b>				
C(2)—H(2)...Cl(1)	0,93	2,82	3,622(10)	144,8
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,40	2,942(11)	117,1
C(24)—H(24)...N(99)#4	0,93	2,49	3,263(15)	140,9
C(26)—H(26)...O(2)#4	0,93	2,49	3,269(12)	141,8
C(99)—H(99A)...O(2)	0,96	2,28	3,025(17)	133,6

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1: 1-x,-y,-1-z; #2: -1+x,y,z;  
#3: x+1,y,z; #4: x,y+1,z; #5: -x,-y+1,-z; #6: x,-y+3/2,z-1/2; #7: x+1,-y+3/2,z-1/2;  
#8: -x,y+1/2,-z+3/2; #9: x,-y+3/2,z-1/2; #10: -x+1,y+1/2,-z+3/2;

**Tabela S17b.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>9</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,48	3,286(16)	145,4
C(23)—H(23)...O(2)#1	0,93	2,58	3,249(16)	129,4
C(29)—H(29)...O(2)#2	0,93	2,54	3,467(17)	174,0
<b>11</b>				
C(9)—H(9)...Cl(1)#3	0,93	2,83	3,444(5)	124,9
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,30	3,093(5)	142,5
C(24)—H(24)...O(2)#4	0,93	2,52	3,214(6)	132,1
<b>12</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,33	3,117(6)	141,9
C(30)—H(30)...Br(2)#5	0,93	2,85	3,583(4)	136,0
<b>13</b>				
C(8)—H(8)...Cl(2)	0,93	2,75	3,399(3)	128,0
C(27)—H(27)...N(1)	0,93	2,44	3,152(3)	133,1
C(28)—H(28)...O(2)#6	0,93	2,44	3,354(3)	166,3
<b>14</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,26	3,049(4)	141,7
C(15)—H(15)...O(2)#7	0,93	2,41	3,089(4)	129,5
C(27)—H(27)...N(2)	0,93	2,34	3,042(3)	131,6
<b>15</b>				
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,26	2,936(4)	111,5
C(24)—H(24)...Br(2)	0,93	2,88	3,571(4)	131,8
C(27)—H(27)...N(1)	0,93	2,41	3,208(3)	143,6
C(28)—H(28)...O(2)#6	0,93	2,46	3,367(4)	164,0
<b>16</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,28	3,068(4)	141,5
C(15)—H(15)...O(2)#7	0,93	2,40	3,105(4)	132,0
C(27)—H(27)...N(1)	0,93	2,36	3,071(4)	133,2
<b>17</b>				
C(12)—H(12)...Cl(1)	0,93	2,73	3,532(4)	145,5
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,59	2,996(5)	107,1
C(27)—H(27)...N(2)	0,93	2,37	3,065(4)	131,3
<b>18</b>				
C(11)—H(11)...N(99)#8	0,93	2,62	3,55(3)	174,7
C(17)—H(17)...O(2)#9	0,93	2,41	3,278(11)	155,5
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,34	3,107(12)	139,5
C(24)—H(24)...O(3)	0,93	2,44	2,750(13)	99,7
C(27)—H(27)...N(2)	0,93	2,44	3,250(11)	146,1
<b>19</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,36	3,047(6)	130,1
C(25)—H(25)...O(1)#10	0,93	2,56	3,392(6)	148,5
C(25)—H(25)...O(2)#10	0,93	2,58	3,346(6)	140,0
C(27)—H(27)...N(2)	0,93	2,35	3,060(6)	132,8
C(32)—H(32)...O(2)#11	0,93	2,51	3,427(8)	168,9

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1:  $x, 1-y, 1/2+z$ ; #2:  $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; #3:  $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; #4:  $5/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; #5:  $x, 1+y, z$ ; #6:  $-1+x, y, z$ ; #7:  $2-x, 2-y, 2-z$ ; #8:  $x, y, 1+z$ ; #9:  $-x, -y, 1-z$ ; #10:  $1+x, y, z$ ; #11:  $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

**Tabela S17c.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>20</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,34	3,060(7)	133,9
C(17)—H(17)...O(99)	0,93	2,59	3,294(10)	132,8
C(25)—H(25)...O(1)#1	0,93	2,54	3,384(7)	150,9
C(27)—H(27)...N(2)	0,93	2,33	3,047(7)	133,8
C(32)—H(32)...O(2)#2	0,93	2,56	3,463(8)	164,3
<b>21</b>				
C(12)—H(12)...Cl(1)	0,93	2,74	3,341(6)	123,6
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,49	3,231(8)	136,5
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,52	3,332(8)	146,2
C(22)—H(22)...O(2)	0,93	2,29	2,909(9)	123,6
<b>22</b>				
C(2)—H(2)...Br(1)	0,93	2,86	3,435(9)	121,5
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,47	3,232(11)	139,4
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,57	3,386(13)	146,8
C(22)—H(22)...O(2)	0,93	2,27	2,914(13)	125,9
<b>23</b>				
C(3)—H(3)...O(1)#3	0,93	2,55	3,420(10)	155,7
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,35	3,131(9)	141,4
C(22)—H(22)...O(2)	0,93	2,25	2,894(10)	125,4
C(28)—H(28)...N(2)	0,93	2,60	3,061(10)	111,0
C(34)—H(34)...Cl(1)#3	0,93	2,82	3,590(7)	141,0
<b>24</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,34	3,116(6)	141,2
C(22)—H(22)...O(2)	0,93	2,26	2,902(7)	125,5
C(28)—H(28)...N(2)	0,93	2,62	3,074(7)	110,6
C(34)—H(34)...Br(2)#2	0,93	2,91	3,694(5)	143,4
<b>25</b>				
N(3)—H(3N)...Cl(2)#4	0,86	2,41	3,177(3)	149,2
C(2)—H(2)...Cl(2)	0,93	2,63	3,354(4)	135,1
C(16)—H(16)...Cl(1)#5	0,93	2,83	3,499(5)	130,2
<b>26</b>				
N(3)—H(3N)...Br(1)#6	0,86	2,59	3,370(4)	150,8
C(27)—H(27)...N(1)	0,93	2,48	3,204(7)	134,2
C(38)—H(38)...N(3)	0,93	2,59	2,899(7)	100,2
<b>27</b>				
C(6)—H(6)...O(1)	0,93	2,44	3,237(4)	143,2
C(23)—H(23)...N(4)	0,93	2,43	2,746(4)	99,7
C(27)—H(27)...Cl(2)#7	0,93	2,78	3,631(3)	152,2
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,61	3,168(3)	118,7
<b>28</b>				
C(2)—H(2)...Br(2)	0,93	2,79	3,603(14)	146,9
C(26)—H(26)...N(4)	0,93	2,39	2,729(16)	101,3
C(31)—H(31A)...Br(2)#3	0,96	2,88	3,778(15)	156,0
<b>29</b>				
C(12)—H(12)...Cl(2)	0,93	2,71	3,292(6)	121,3
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,40	3,127(7)	134,7
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,44	3,099(8)	127,5
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,67	3,040(7)	104,5

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1: 1+x,y,z; #2: 1-x,-1/2+y,3/2-z; #3: -1+x,y,z; #4: 1-x,-y,-z; #5: 1/2-x,-1/2+y,z; #6: 1-x,-y,2-z; #7: 1-x,2-y,1-z

**Tabela S17d.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>30</b>				
C(2)—H(2)...Br(2)	0,93	2,80	3,629(5)	148,7
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,47	3,025(5)	118,6
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,60	3,031(5)	108,5
<b>31</b>				
C(8)—H(8)...Cl(1)	0,93	2,68	3,523(3)	150,3
C(23)—H(23)...O(2)	0,93	2,46	2,777(4)	100,1
<b>32</b>				
C(2)—H(2)...Br(2)	0,93	2,74	3,583(5)	151,2
C(23)—H(23)...O(2)	0,93	2,47	2,787(8)	100,2
<b>33</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,33	3,12(2)	142,6
N(3)—H(3)...O(1)#1	0,86	2,34	3,056(16)	141,4
C(33)—H(33C)...Cl(2)#2	0,96	2,83	3,743(19)	159,7
C(99)—H(99)...Cl(1)	0,98	2,53	3,46(2)	159,3
<b>34</b>				
C(2)—H(2)...Br(2)	0,93	2,89	3,332(18)	110,8
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,40	3,15(2)	138,3
C(39)—H(39)...O(2)	0,93	2,39	3,158(18)	140,4
C(10)—H(10)...Br(2)#3	0,93	2,92	3,57(2)	127,8
C(33)—H(33C)...Br(1)#4	0,96	2,85	3,68(2)	145,6
C(64)—H(64)...Br(2)	0,93	2,83	3,709(16)	158,2
N(3)—H(3)...Br(1)#5	0,86	2,87	3,546(12)	136,6
N(3)—H(3)...O(1)#5	0,86	2,23	2,935(15)	139,1
N(6)—H(6A)...O(2)#6	0,86	2,09	2,854(14)	147,8
<b>35</b>				
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,40	3,162(7)	139,4
C(25)—H(25)...N(2)	0,93	2,56	3,268(7)	132,9
<b>36</b>				
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,38	3,157(11)	140,8
C(15)—H(15)...O(1)#5	0,93	2,57	3,497(12)	175,7
C(25)—H(25)...N(2)	0,93	2,54	3,237(12)	131,8

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1:  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; #2:  $-x+2, -y+1, -z$ ; #3:  $x, y-1, z$ ; #4:  $-x+2, -y+2, -z$ ; #5:  $1+x, y, z$

**Tabela S18.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{ReO}_4$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>37</b>				
C(8)—H(8)...Cl(1)	0,93	2,81	3,467(10)	129,0
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,35	2,991(10)	125,6
C(23)—H(23)...N(4)	0,93	2,42	2,733(13)	99,6
C(29)—H(29)...O(3)	0,93	2,54	3,214(17)	129,7
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,53	3,183(11)	127,4
C(40)—H(40)...O(1)	0,93	2,38	3,108(10)	135,2
<b>38</b>				
O(99)—H(99A)...O(2)	0,85	2,14	2,99(2)	173,5
C(8)—H(8)...Br(1)	0,93	2,90	3,521(6)	125,4
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,39	3,113(7)	133,9
C(23)—H(23)...N(4)	0,93	2,43	2,753(9)	100,1
C(29)—H(29)...N(2)	0,93	2,53	3,197(8)	128,7
C(50)—H(50)...Br(1)	0,93	2,91	3,566(7)	128,8
C(50)—H(50)...O(1)	0,93	2,34	3,000(8)	127,3
<b>39</b>				
C(14)—H(14)...Cl(1)	0,93	2,72	3,410(6)	131,9
C(14)—H(14)...O(1)	0,93	2,43	3,043(7)	123,8
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,59	2,999(7)	107,4
C(23)—H(23)...O(2)#1	0,93	2,54	3,411(10)	155,7
C(29)—H(29)...O(3)	0,93	2,50	3,243(10)	137,3
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,34	3,044(7)	132,4
C(42)—H(42)...O(4)#1	0,93	2,53	3,339(10)	145,5
C(46)—H(46)...Cl(1)	0,93	2,79	3,653(6)	153,9
C(52)—H(52)...Cl(1)	0,93	2,81	3,456(5)	127,7
C(52)—H(52)...O(1)	0,93	2,36	3,077(7)	133,8
<b>40</b>				
C(9)—H(9)...O(5)#2	0,93	2,59	3,441(8)	152,8
C(15)—H(15)...O(3)#3	0,93	2,57	3,421(7)	152,7
C(18)—H(18)...Br(1)	0,93	2,83	3,470(4)	126,8
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,50	3,183(6)	130,2
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,56	2,981(5)	108,8
C(27)—H(27)...O(2)	0,93	2,50	3,253(7)	138,3
C(28)—H(28)...Br(1)#4	0,93	2,91	3,723(6)	147,5
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,28	2,996(6)	133,2
C(50)—H(50)...O(1)	0,93	2,39	3,198(5)	144,7
C(52)—H(52)...Br(1)	0,93	2,91	3,728(5)	144,0

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1:  $1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$ ; #2:  $1-x, 2-y, 1-z$ ; #3:  $2-x, 2-y, 1-z$ ; #4:  $-1+x, y, z$

**Tabela S19.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ .

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>43</b>				
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,44	3,242(15)	145,1
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,59	2,999(16)	107,3
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,34	3,068(14)	134,8
C(34)—H(34)...F(4)	0,93	2,53	3,246(16)	133,6
C(36)—H(36)...F(3)#2	0,93	2,36	3,285(17)	172,0
C(54)—H(54)...Cl(1)#6	0,93	2,77	3,684(14)	166,3
<b>44</b>				
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,45	3,263(10)	145,8
C(23)—H(23)...S(1)	0,93	2,58	2,991(9)	107,3
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,34	3,079(8)	136,3
C(36)—H(36)...F(6)#1	0,93	2,44	3,360(10)	171,9
C(44)—H(44)...Br(1)	0,93	2,92	3,750(7)	148,6
C(48)—H(48)...Br(1)#2	0,93	2,81	3,710(8)	163,4
C(52)—H(52)...Br(1)	0,93	2,92	3,573(7)	128,1
C(52)—H(52)...O(1)	0,93	2,59	3,336(8)	137,4
<b>45</b>				
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,41	3,190(9)	141,8
C(3)—H(3)...F(3)#3	0,93	2,53	3,457(15)	173,4
C(23)—H(23)...O(2)	0,93	2,43	2,752(10)	100,3
C(27)—H(27)...F(5)	0,93	2,49	3,400(13)	166,1
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,55	3,190(9)	125,9
C(40)—H(40)...Cl(1)	0,93	2,73	3,371(8)	127,1
C(40)—H(40)...O(1)	0,93	2,52	3,225(10)	132,4
C(43)—H(43)...F(1)#4	0,93	2,54	3,246(13)	132,9
<b>46</b>				
C(17)—H(17)...F(5)	0,93	2,54	3,461(12)	173,3
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,43	3,224(7)	143,1
C(23)—H(23)...O(2)	0,93	2,44	2,756(7)	99,7
C(27)—H(27)...F(6)#5	0,93	2,53	3,437(11)	166,4
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,54	3,175(7)	126,1
C(50)—H(50)...Br(1)	0,93	2,84	3,450(6)	124,4
C(50)—H(50)...O(1)	0,93	2,50	3,212(7)	133,2
<b>47</b>				
N(3)—H(3A)...F(5)#5	0,86	2,00	2,843(8)	165,7
C(2)—H(2)...Cl(1)	0,93	2,70	3,349(7)	127,7
C(2)—H(2)...O(1)	0,93	2,51	3,192(7)	130,3
C(5)—H(5)...F(5)#7	0,93	2,49	3,176(10)	130,4
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,44	3,099(7)	128,0
C(55)—H(55)...F(6)	0,93	2,55	3,481(11)	173,9
C(56)—H(56)...O(1)	0,93	2,39	3,190(7)	143,6
<b>48</b>				
N(3)—H(3A)...F(1)#5	0,86	1,99	2,834(11)	168,9
C(2)—H(2)...Br(1)	0,93	2,91	3,725(8)	147,5
C(11)—H(11)...F(3)	0,93	2,50	3,430(17)	177,0
C(12)—H(12)...O(1)	0,93	2,41	3,203(9)	143,0
C(23)—H(23)...N(3)	0,93	2,60	2,904(12)	99,7
C(27)—H(27)...F(4)#5	0,93	2,54	3,408(17)	155,8
C(30)—H(30)...N(2)	0,93	2,43	3,093(9)	128,2
C(47)—H(47)...F(1)#7	0,93	2,52	3,226(13)	132,8
C(50)—H(50)...Br(1)	0,93	2,84	3,444(8)	123,9
C(50)—H(50)...O(1)	0,93	2,49	3,206(9)	133,4

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1: 1-x,-1/2+y,1/2-z; #2: x,1+y,z; #3: -1+x,y,z; #4: 1-x,-y,-z; #5: 1+x,y,z; #6: x,-1+y,z; #7: -x,1-y,1-z

**Tabela S20.** Wiązania wodorowe występujące w związkach renu typu  $[\text{Re}(p\text{-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{N-O})_2(\text{PPh}_3)]\text{Y}$  (Y = Cl, Br,  $\text{ReO}_4$ ).

D—H...A	D—H[Å]	H...A[Å]	D...A[Å]	D—H...A[°]
<b>49</b>				
N(3)—H(3A)...O(99)	0,86	1,93	2,774(13)	168,0
N(5)—H(5A)...O(1)#1	0,86	2,00	2,789(7)	152,0
O(99)—H(99)...O(5)	0,82	1,80	2,615(16)	172,0
C(2)—H(2)...O(2)	0,93	2,57	3,006(8)	109,0
C(16)—H(16)...O(6)#2	0,93	2,56	3,317(16)	139,0
C(18)—H(18)...O(1)	0,93	2,57	2,908(8)	102,0
C(24)—H24...O(3)#3	0,93	2,49	3,375(18)	160,0
C(41)—H(41A)...O(4)#3	0,96	2,59	3,507(15)	160,0
<b>50</b>				
N(3)—H(3N)...Cl(1)#4	0,86	2,29	3,092(7)	156,2
N(5)—H(5N)...Cl(1)	0,86	2,23	3,039(7)	156,2
C(8)—H(8)...O(1)	0,93	2,43	3,000(10)	119,6
C(8)—H(8)...O(2)	0,93	2,52	3,254(10)	135,8
C(17)—H(17)...Cl(1)#5	0,93	2,73	3,590(10)	154,4
C(27)—H(27)...N(4)	0,93	2,48	3,089(10)	123,3
C(38)—H(38)...N(3)	0,93	2,55	2,862(12)	99,9
C(40)—H(40)...N(1)	0,93	2,52	3,133(11)	123,7
C(51)—H(51)...N(5)	0,93	2,62	2,919(11)	99,6
<b>51</b>				
N(3)—H(3N)...Br(1)#6	0,86	2,27	3,073(7)	155,9
N(5)—H(5N)...Br(1)	0,86	2,23	3,024(8)	153,6
C(11)—H(11)...Br(1)#7	0,93	2,71	3,578(11)	156,3
C(14)—H(14)...O(1)	0,93	2,41	2,992(11)	120,3
C(14)—H(14)...O(2)	0,93	2,52	3,256(11)	135,8
C(27)—H(27)...N(4)	0,93	2,51	3,092(11)	120,6
C(40)—H(40)...N(1)	0,93	2,53	3,134(12)	123,2
C(51)—H(51)...N(5)	0,93	2,58	2,889(12)	100,1

Przekształcenia symetrii używane do generowania równoważnych atomów: #1: 1-x,1-y,1-z; #2: x,y-1,z; #3: -x,1-y,-z; #4: -1/2+x,1/2-y,z; #5: 1-x,-y,-1/2+z; #6: -1/2+x,3/2-y,z; #7: 1-x,2-y,-1/2+z